

EINE NEUE FORM EINER FUNDAMENTALGLEICHUNG
UND IHRE ANWENDUNG AUF SAUERSTOFF

ROBERT SCHMIDT

*Diss. Bochum
1903*





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546428_0003

EINE NEUE FORM EINER FUNDAMENTALGLEICHUNG
UND IHRE ANWENDUNG AUF SAUERSTOFF

Doktorarbeit
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor - Ingenieurs
der
Abteilung für Maschinenbau
der Ruhr-Universität Bochum

von
Robert Schmidt
Duisburg

Bochum 1983

Doktorarbeit eingereicht am : 22. Juni 1983
Tag der mündlichen Prüfung : 15. Juli 1983

Referent : Prof. Dr.-Ing. W. Wagner
Korreferent : Prof. Dr. phil. F. Kohler

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Thermo- und Fluidodynamik der Ruhr-Universität Bochum.

An dieser Stelle möchte ich allen, die mich bei dieser Arbeit unterstützt haben, herzlich danken.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr.-Ing. W. Wagner, der diese Untersuchung anregte und durch wertvolle Hinweise in zahlreichen Diskussionen zu ihrem Gelingen beigetragen hat.

Darüber hinaus gilt mein Dank Herrn Professor Dr. phil. F. Kohler für sein Interesse am Fortgang und den Ergebnissen dieser Arbeit und für die Übernahme des Korreferates.

Weiterhin danke ich allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Experimentelle Thermodynamik für ihre wohlwollende Hilfsbereitschaft und namentlich Frau Leyens, die maßgeblich an der Entwicklung der Computerprogramme beteiligt war.

Bochum, im Juni 1983

Robert Schmiedt

<u>Inhaltsverzeichnis</u>	<u>Seite</u>
Formelzeichen.....	VII
1. Einleitung und Aufgabenstellung.....	1
2. Die freie Energie.....	4
2.1. Der Zusammenhang zwischen der freien Energie und anderen Zustandsgrößen.....	6
2.2. Die Phasengleichgewichtsbedingungen.....	8
3. Zur Anpassung empirischer Zustandsgleichungen.....	9
3.1. Die Parameteroptimierung.....	10
3.2. Zur simultanen Anpassung - direkte und indirekte Methode -.....	12
3.3. Die Anpassung der Schallgeschwindigkeit.....	13
3.4. Die gewählte Anpassungsmethode.....	15
4. Ausgewählte Meßwerte und deren Varianzen.....	15
4.1. Der ausgewählte p, ρ, T -Datensatz und seine Varianz.....	17
4.2. Die Sättigungswerte und deren Varianzen.....	19
4.2.1. Der Dampfdruck.....	19
4.2.2. Dichten der siedenden Flüssigkeit und des gesättigten Dampfes.....	20
4.2.3. Der T, p_s, ρ', ρ'' -Datensatz.....	20
4.3. Isochore Wärmekapazitäten.....	22
4.4. Schallgeschwindigkeiten.....	22
4.5. Kritischer Punkt, normaler Siedepunkt und Tripelpunkt..	27
5. Fehlerquadrate und Gesamtvarianzen bei der Anpassung einer Ansatzfunktion für die freie Energie.....	28
6. Die "Evolutionäre Optimierungsmethode EOM".....	31
6.1. Das Optimierungsproblem.....	32
6.2. Der Strategiealgorithmus.....	33
7. Die Fundamentalgleichung von Ewers.....	36
8. Eine neue Funktionsform für die Fundamentalgleichung der freien Energie.....	40

8.1.	Grundsätzliche Überlegungen zum Auffinden geeigneter funktionaler Ansätze in empirischen Zustandsgleichungen.....	40
8.2.	Die neue Dichtefunktion.....	43
8.3.	Die Temperaturfunktion.....	44
8.4.	Der allgemeine funktionale Ansatz.....	46
9.	Die optimierte Zustandsgleichung.....	47
10.	Diskussion der neuen Fundamentalgleichung.....	50
10.1.	Vergleich mit p, ρ, T -Meßwerten im homogenen Gebiet.....	50
10.2.	Vergleich mit den Sättigungswerten.....	57
10.3.	Die Wiedergabe der thermischen Zustandsgrößen im kritischen Gebiet.....	59
10.4.	Die Wiedergabe der kalorischen Zustandsgrößen.....	61
10.4.1.	Die c_v -Wiedergabe im kritischen Gebiet.....	63
10.4.2.	Die Wiedergabe der $\bar{c}_v$ -Werte im Naßdampfgebiet.....	63
10.5.	Der Vergleich der neuen Fundamentalgleichung mit Meßwerten der Schallgeschwindigkeit im homogenen Gebiet..	67
10.5.1.	Die Wiedergabe der Schallgeschwindigkeitsmeßwerte auf der Siedelinie.....	67
10.6.	Diskussion der Extrapolierbarkeit der neuen Fundamentalgleichung.....	71
11.	Der Zusammenhang zwischen Qualität und Anzahl der anzupassenden Parameter.....	74
12.	Zusammenfassung.....	76
13.	Literaturverzeichnis.....	78

Anhang

A1.	Hilfsgleichungen für die Phasengrenzkurven von Sauerstoff....	84
A1.1.	Die Dampfdruckgleichung.....	84
A1.2.	Die Siededichtengleichung.....	84
A1.3.	Die Taudichtengleichung.....	85

A2.	Der T, p_s, ρ', ρ'' -Datensatz.....	85
A3.	Explizite Darstellung der zur Stoffdatenberechnung benötigten Ableitungen der dimensionslosen freien Energie.....	89
A4.	Herleitung einer Gleichung zur Berechnung der spezifischen isochoren Wärmekapazität im Naßdampfgebiet $\overline{c_v}$	91

Formelzeichen

B	zweiter Virialkoeffizient
c_p	molare isobare Wärmekapazität
c_v	molare isochore Wärmekapazität
C	dritter Virialkoeffizient
f	molare freie Energie, allgemeine Funktion
g	molare freie Enthalpie, Generationslaufzahl
h	molare Enthalpie
i	Laufindex
I	Endwert des Laufindex i, Anzahl der Koeffizienten
j	Laufindex
J	Endwert des Laufindex j
k	Laufindex
K	Endwert des Laufindex k, Differenzgröße ($= (p-pRT)/\rho^2RT$)
l	Laufindex
L	Endwert des Laufindex l, Anzahl der Paarungs- und Mutationsprozesse
m	Laufindex für Meßwerte
M	Mutant, Anzahl der Meßwerte, Molmasse, $M_{O_2} = 31,9988 \text{ g/mol}$
n	anpaßbare Koeffizienten
N	Anzahl der Parametervektoren
p	Druck
P	Population
r	Dichteexponent
R	allgemeine Gaskonstante ($= 8,31434 \text{ J/molK}$)

s	molare Entropie, Temperaturrexponent
T	thermodynamische Temperatur bzw. Kelvin Temperatur nach der IPTS-68
u	molare innere Energie
v	molares Volumen
w	Schallgeschwindigkeit
x	unabhängige Variable, Komponente des Parametervektors ω , Dampfgehalt
y	unabhängige Variable
Y	wahrer Wert der Zufallsvariablen y
z	abhängige Variable
Z	wahrer Wert der Zufallsvariablen z
ZN	Zufallszahlen einer Normalverteilung
α	Parameter
β	Parameter
γ	Parameter, Quotient der Wärmekapazitäten ($= c_p/c_v$)
δ	reduzierte Dichte
Δ	Abweichung, Schrittweite
Δc_v	Sprung von c_v an den Phasengrenzkurven
$\Delta \delta$	transformierte Dichte ($= 1 - \rho_c/\rho$)
ΔT	transformierte Temperatur ($= 1 - T/T_c$)
ϵ	Parameter
η	Parameter
μ	Joule-Thomson Koeffizient



π	reduzierter Druck ($= p/p_c$)
ρ	molare Dichte
σ	Standardabweichung
σ^2	Varianz
τ	inverse reduzierte Temperatur ($= T_c/T$)
ψ	dimensionslose Ansatzfunktion für die freie Energie
ϕ	dimensionslose freie Energie ($= f/RT$)
χ^2	gewichtete Fehlerquadratsumme
ζ	Parameter
ξ^2	Fehlerquadrat
ω	Parametervektor

hochgestellte Indizes

allg	allgemein
korr	Korrektur
r	real
v	vorkorreliert
'	siedende Flüssigkeit
"	gesättigter Dampf
—	im Naßdampfgebiet
^	Kennzeichnung eines Vektors
o	im Zustand des idealen Gases

tiefgestellte Indizes

A	Anfangswert
B	Boylepunkt
ber	berechnet

g	gesamt
c	am kritischen Punkt
m	Meßwert, Mutation
s	Sättigungszustand
tr	am Tripelpunkt
ρ	bei konstanter reduzierter Dichte
τ	bei konstanter reduzierter Temperatur
o	Bezugszustand

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Mit Hilfe von Fundamentalgleichungen lassen sich die thermodynamischen Eigenschaften von Stoffen vollständig beschreiben. Die Thermodynamik garantiert aber lediglich die Existenz von Fundamentalgleichungen, macht aber darüber hinaus keine Aussage über deren "konkrete" Gestalt.

Aus diesem Grund wurden umfangreiche Untersuchungen mit dem Ziel durchgeführt, geeignete funktionale Ansätze zur Beschreibung des Zustandsverhaltens im gesamten fluiden Bereich zwischen "stark verdünntem" Gas und "sehr dichter" Flüssigkeit zu finden.

Die statistische Thermodynamik versucht, dieses Problem über Modelle zur Erfassung der zwischenmolekularen Wechselwirkungen zu lösen. Allerdings ist bis zum heutigen Tage kein Modell bekannt, welches mit quantitativ hinreichender Genauigkeit gestattet, Zustandsgrößen im gesamten Zustandsbereich zu berechnen; allenfalls für Randgebiete der Zustandsfläche können gültige Aussagen gewonnen werden, vgl. z.B. Barker und Henderson [1] oder auch Gubbins [2].

Da sich bisher die molekulartheoretische Behandlung dieses Problems als unbefriedigend erwiesen hat, sind Versuche unternommen worden, sowohl auf halbempirischem als auch auf rein empirischem Wege Zustandsgleichungen aufzustellen.

Bei der halbempirischen Vorgehensweise geht man von vereinfachenden physikalischen Modellvorstellungen aus. Die in diesen Modellen auftretenden Parameter werden jedoch nicht aus "Moleküldaten" gewonnen, sondern durch Anpassung an Meßwerte bestimmt, vgl. van der Waals [3], Beret und Prausnitz [4] und Deiters [5]. Aber auch diese Gleichungen sind bei weitem nicht in der Lage, das Zustandsverhalten korrekt, d.h. innerhalb der Meßgenauigkeit der vorliegenden Daten zu erfassen.

Gleichungen, die erhöhten Anforderungen an die Genauigkeit der Darstellung des Zustandsverhaltens genügen, sind auf rein empirischem Wege entstanden. Meistens handelt es sich hierbei um Gleichungen vom Benedict-Webb-Rubin (BWR)-Typ. Diese Gleichungen sind um so umfangreicher, d.h. die Anzahl ihrer anpaßbaren Parameter ist um so größer, je genauer das experimentell ermittelte Zustandsverhalten beschrieben werden soll. Diese Aussage wird durch Bild 1 verdeutlicht.

Hier sind einige geläufige Zustandsgleichungen vom BWR-Typ - symbolisiert durch den Autorennamen und geordnet nach der Anzahl ihrer angepaßten Koeffizienten - über ihrer Qualität, der gewichteten Standardabweichung, aufgetragen. Dazu wurden alle Gleichungen nach der gewichteten Fehlerquadratmethode an den ausgewählten Datensatz für Sauerstoff angepaßt.

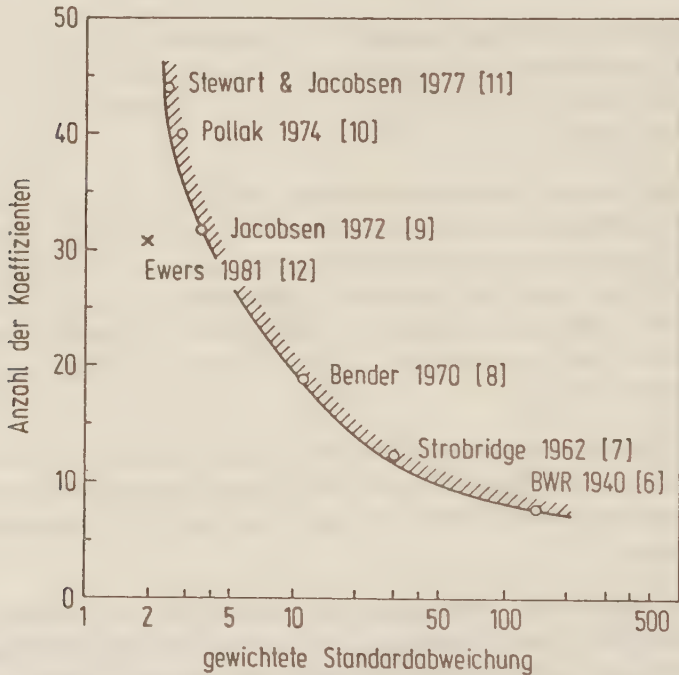


Bild 1: Auftragung der Anzahl der angepaßten Koeffizienten von einigen bekannten Zustandsgleichungen (symbolisiert durch den Autorennamen) über der gewichteten Standardabweichung

$$\sigma = \sqrt{\chi^2 / (M - I)}$$

mit χ^2 : gewichtete Fehlerquadratsumme, vgl. Gl.n.
(3.7) - (3.9) und (5.3) - (5.10)

M : Zahl der Meßwerte

I : Anzahl der Koeffizienten

Die Standardabweichung wurde durch Anpassung an den ausgewählten Datensatz von Sauerstoff ermittelt, vgl. Kap. 4.

Diese Darstellung zeigt folgendes:

Die in ihrer Länge stark unterschiedlichen Gleichungen liegen etwa auf einer Kurve, die bezüglich der Qualität von Zustandsgleichungen lange Zeit als untere Grenzlinie angesehen werden konnte. Verbesserungen in der Darstellung des Zustandsverhaltens, d.h. kleinere Standardabweichungen, wurden im wesentlichen nur dadurch erzielt, daß Gleichungen mit immer mehr Termen aufgestellt wurden.

Selbst Gleichungen mit 40 und mehr Koeffizienten sind nicht in der Lage, den gesamten fluiden Bereich einschließlich der weiteren Umgebung des kritischen Punktes richtig zu erfassen. Aus diesem Grunde wird auch von sehr langen Gleichungen der Idealwert 1 der Standardabweichung, was einer Wiedergabe der Meßwerte innerhalb ihrer Meßgenauigkeit entspricht, nicht erreicht.

Der durch ein Kreuz gekennzeichnete Punkt gibt die Lage der Zustandsgleichung von Ewers [12] wieder. Dieser Punkt liegt bereits deutlich links von der Grenzkurve, diese Zustandsgleichung besitzt also eine insgesamt sehr gute Qualität, sowohl absolut als auch relativ bezogen auf die Anzahl der frei anpaßbaren Koeffizienten.

Diese deutliche Qualitätsverbesserung wurde durch zwei Maßnahmen erreicht:

1. Entwicklung und Einsatz eines Verfahrens zur Optimierung der Struktur von Zustandsgleichungen. Dieses numerische Optimierungsverfahren, die sog. evolutionäre Optimierungsmethode EOM, bestimmt aus einem gegebenen allgemeinen funktionalen Ansatz durch Auswahl jene Terme, die zur Darstellung des vorliegenden physikalischen Zusammenhangs am geeignetsten sind. Eine kurze Beschreibung dieses Verfahrens findet sich in Kap. 6.
2. Einbringen einer neuen Funktionsform zusätzlich zu den bekannten BWR-Termen in den allgemeinen funktionalen Ansatz.

Mit der von Ewers durchgeführten Strategie des Einbringens neuer Funktionsformen in Zustandsgleichungen und anschließender systematischer Strukturoptimierung ist es also gelungen, diese hohe Qualität zu erreichen. Vor diesem Hintergrund wird verständlich, warum sämtliche in Bild 1 eingetragenen Zustandsgleichungen, die auf dieser Grenzkurve liegen, relativ "schlecht" sind: Es sind nämlich weder neue geeignete Funktionsformen in diese Gleichungen eingearbeitet worden noch sind die einzelnen Gleichungsterme bezüglich ihrer Wirkung analysiert worden.

Die Fundamentalgleichung von Ewers hat jedoch den Nachteil, kalorische Zustandsgrößen in der Nähe des kritischen Punktes prinzipiell nicht korrekt erfassen zu können. Diese Aussage wird anhand einer Diskussion dieser Gleichung in Kap. 7 näher erläutert.

Aufgabe dieser Arbeit ist es, eine neue Form einer Fundamentalgleichung zu entwickeln, die den bereits erwähnten Nachteil der Gleichung von Ewers vermeidet. Die zu entwickelnde Gleichung soll also in der Lage sein, alle thermodynamischen Zustandsgrößen im gesamten fluiden Gebiet möglichst innerhalb der Meßgenauigkeit zu beschreiben. Diese Anforderung schließt insbesondere auch die Umgebung des kritischen Punktes sowohl bezüglich der thermischen als auch der kalorischen Zustandsgrößen ein. Bezogen auf Bild 1 bedeutet diese Zielsetzung, noch erheblich weiter in das Gebiet links von der Grenzkurve vorzustoßen als es bereits mit der Gleichung von Ewers gelungen ist. Darüber hinaus sollte die Anzahl der anzupassenden Koeffizienten im Rahmen der hier gestellten Anforderungen so klein wie möglich gehalten werden. Da zudem eine einfache Handhabung der zu entwickelnden Gleichung wünschenswert ist, sollte ihre mathematische Form so unkompliziert wie möglich sein.

Der zur Lösung dieses Problems zu beschreitende Weg wird aus den bisherigen Ausführungen ersichtlich: Einbringen von neuen, zweckmäßig erscheinenden Funktionsformen in Zustandsgleichungen und Überprüfung ihrer Eignung mit Hilfe der EOM. Die neu entwickelte Fundamentalgleichung soll an Sauerstoff getestet werden. Sauerstoff bietet sich als Testsubstanz an, da auch im kritischen Gebiet zuverlässige thermische und kalorische Meßwerte vorliegen. Außerdem existiert für Sauerstoff noch keine Zustandstafel, die auf einer entsprechend genauen Zustandsgleichung beruht. Anhand eines Vergleichs mit den Meßdaten soll die Qualität der neuen Fundamentalgleichung diskutiert werden.

2. Die Fundamentalgleichung für die freie Energie

Zustandsgleichungen, aus denen sich ohne Zuhilfenahme anderer Gleichungen sämtliche Zustandsgrößen berechnen lassen, nennt man Fundamentalgleichungen. Die Thermodynamik lehrt, daß nur bestimmte Variablenkombinationen Fundamentalgleichungen bilden, nämlich die

- Fundamentalgleichung der Enthalpie h^+ in Abhängigkeit von Druck p und Entropie s , also

$$h = h(p, s)$$

- Fundamentalgleichung der inneren Energie u in Abhängigkeit von Volumen v und Entropie s ,

$$u = u(v, s)$$

- Fundamentalgleichung der freien Enthalpie g in Abhängigkeit von Temperatur T und Druck p ,

$$g = g(T, p)$$

- Fundamentalgleichung der freien Energie f in Abhängigkeit von Volumen v und Temperatur T ,

$$f = f(v, T).$$

Es erscheint sinnvoll, solche Fundamentalgleichungen aufzustellen, bei denen die unabhängigen Variablen meßtechnisch direkt zugänglich sind. Dies ist für $g = g(T, p)$ und $f = f(v, T)$ der Fall. Da die Fundamentalgleichung der freien Enthalpie nicht im gesamten Zustandsbereich eine eindeutige Funktion ist, wird in dieser Arbeit eine Fundamentalgleichung für die freie Energie f , also

$$f = f(v, T) \quad (2.1)$$

bzw.

$$f = f(\rho, T)^* \quad (2.1a)$$

mit der Dichte

$$\rho = 1/v \quad (2.2)$$

aufgestellt.

⁺ Alle extensiven Zustandsgrößen sind in dieser Arbeit immer auf 1 mol Substanz bezogen.

^{*} Der Charakter der Fundamentalgleichung bleibt erhalten, da die Dichte eine umkehrbar eindeutige Funktion des Volumens ist.

2.1. Der Zusammenhang zwischen der freien Energie und anderen Zustandsgrößen

Die freie Energie $f(\rho, T)$ kann in den Anteil des idealen Gases $f^0(\rho, T)^+$ und einen Realanteil $f^r(\rho, T)$ aufgespalten werden:

$$f(\rho, T) = f^0(\rho, T) + f^r(\rho, T). \quad (2.3)$$

Für den Idealanteil f^0 gilt:

$$f^0(\rho, T) = f^0(T) + RT \ln \frac{\rho}{\rho_0} \quad (2.4)$$

mit ρ_0 als frei wählbarer Bezugsdichte und der allgemeinen Gaskonstante R . Der allein temperaturabhängige Anteil $f^0(T)$ kann ausgedrückt werden durch:

$$f^0(T) = f^0(T_0) - T \int_{T_0}^T \frac{c_v^0(T)}{T} dT + (T_0 - T) s^0(T_0, \rho_0). \quad (2.5)$$

In Gl. (2.5) bezeichnet

c_v^0 die isochore Wärmekapazität im Zustand des idealen Gases,

T_0 eine frei wählbare Bezugstemperatur,

s^0 die Entropie des idealen Gases und

ρ_0 die Bezugsdichte.*

Mit den Gln. (2.3) und (2.4) ergibt sich

$$f(\rho, T) = f^0(T) + RT \ln \frac{\rho}{\rho_0} + f^r(\rho, T). \quad (2.6)$$

Aus rechentechnischer Sicht ist es sinnvoll, mit dimensionslosen Größen zu arbeiten. Deshalb wird die freie Energie durch das Produkt aus Gaskonstante und Temperatur dividiert und Temperatur und Dichte auf ihre Werte am kritischen Punkt (Index c) normiert.

⁺ Der hochgestellt Index o weist immer auf den Bezug zum idealen Gas hin.

* Durch die Wahl von ρ_0 und T_0 liegt wegen der Zustandsgleichung des idealen Gases auch der zugehörige Druck p_0 gemäß

$$p_0 = \rho_0 R T_0$$

fest.

Mit der normierten Dichte

$$\delta = \frac{\rho}{\rho_c} \quad (2.7)$$

und der normierten inversen Temperatur

$$\tau = \frac{T_c}{T} \quad (2.8)$$

ergibt sich für die dimensionslose freie Energie

$$\phi(\delta, \tau) = \frac{f}{RT} = \phi^0(\tau) + \ln \frac{\delta}{\delta_0} + \phi^r(\delta, \tau). \quad (2.9)$$

Für einige wichtige Zustandsgrößen soll im folgenden der Zusammenhang zur dimensionslosen freien Energie dargestellt werden, vgl. auch [12]:

Druck p:

$$p = \rho RT (1 + \delta \phi_\delta^r)^+ \quad (2.10)$$

innere Energie:

$$\frac{u(\delta, \tau)}{RT} = \tau (\phi_\tau^0 + \phi_\tau^r) \quad (2.11)$$

Enthalpie h:

$$\frac{h(\delta, \tau)}{RT} = 1 + \tau (\phi_\tau^0 + \phi_\tau^r) + \delta \phi_\delta^r \quad (2.12)$$

Entropie s:

$$\frac{s(\delta, \tau)}{R} = \tau (\phi_\tau^0 + \phi_\tau^r) - \phi^0 - \ln \frac{\delta}{\delta_0} - \phi^r \quad (2.13)$$

freie Enthalpie g:

$$\frac{g(\delta, \tau)}{RT} = 1 + \phi^0 + \ln \frac{\delta}{\delta_0} + \phi^r + \delta \phi_\delta^r \quad (2.14)$$

⁺ ϕ_δ bezeichnet die partielle Ableitung $(\frac{\partial \phi}{\partial \delta})_\tau$,
analog

$$\phi_\tau = (\frac{\partial \phi}{\partial \tau})_\delta.$$

isochore Wärmekapazität c_v :

$$\frac{c_v(\delta, \tau)}{R} = -\tau^2 (\phi_{\tau\tau}^o + \phi_{\tau\tau}^r) \quad (2.15)$$

isobare Wärmekapazität c_p :

$$\frac{c_p(\delta, \tau)}{R} = \frac{c_v(\delta, \tau)}{R} + \frac{(1 + \delta\phi_{\delta}^r - \delta\tau\phi_{\delta\tau}^r)^2}{1 + 2\delta\phi_{\delta}^r + \delta^2\phi_{\delta\delta}^r} \quad (2.16)$$

Schallgeschwindigkeit w :

$$\frac{w^2(\delta, \tau)}{R/M \cdot T} = 1 + 2\delta\phi_{\delta}^r + \delta^2\phi_{\delta\delta}^r - \frac{(1 + \delta\phi_{\delta}^r - \delta\tau\phi_{\delta\tau}^r)^2}{\tau^2(\phi_{\tau\tau}^o + \phi_{\tau\tau}^r)} \quad (2.17)$$

2.2. Die Phasengleichgewichtsbedingungen

Im ungehemmten Zweiphasengleichgewicht flüssig-gasförmig gelten die folgenden drei Gleichgewichtsbedingungen (Zustandsgrößen auf der Siedelinie werden mit ' , Zustandsgrößen auf der Taulinie mit " , der Dampfdruck mit p_s gekennzeichnet):

thermisches Gleichgewicht:

$$T' = T'' = T \quad (2.18)$$

mechanisches Gleichgewicht:

$$p'(T, \rho') = p''(T, \rho'') = p_s \quad (2.19)$$

stoffliches Gleichgewicht:

$$g'(T, \rho') = g''(T, \rho'') \quad (2.20)$$

Die Gl.n. (2.19) und (2.20) lauten ausgedrückt durch die normierte freie Energie:

$$\rho'RT [1 + \delta'\phi_{\delta}^r(\delta', \tau)] = \rho''RT [1 + \delta''\phi_{\delta}^r(\delta'', \tau)] \quad (2.19a)$$

$$\frac{p_s}{RT} \left(\frac{1}{\rho'} - \frac{1}{\rho''} \right) - \ln \frac{\rho'}{\rho''} = \phi^r(\delta', \tau) - \phi^r(\delta'', \tau) \quad (2.20a)$$

Gleichung (2.20a) ist äquivalent der sog. Maxwell-Bedingung

$$\int_{v'(T)}^{v''(T)} p(T, v) dv_T = p_s(T) [v''(T) - v'(T)], \quad (2.20b)$$

die jede Zustandsgleichung implizit erfüllen muß, wenn man allein aus ihr die Sättigungsgrößen rückrechnen will, vgl. Wagner [13,14].

3. Zur Anpassung empirischer Zustandsgleichungen

Bei der Anpassung empirischer Zustandsgleichungen, z.B. einer Fundamentalgleichung der freien Energie ϕ , sieht man sich folgender Ausgangssituation gegenüber:

Der "wahre", physikalisch eindeutig festgelegte funktionale Zusammenhang zwischen den Zustandsgrößen, also $\phi = \phi(\delta, \tau)$ ist nicht bekannt. Es muß deshalb eine Funktion ψ gesucht werden, für die gilt:

$$\psi(\delta, \tau, \bar{n}) \approx \phi(\delta, \tau). \quad (3.1)$$

In Gl. (3.1) bezeichnet $\bar{n}$ den an Meßwerte anzupassenden Parametervektor. Gl. (3.1) verlangt von dem Ansatz $\psi(\delta, \tau, \bar{n})$, daß er bei optimal festgelegtem Parametervektor das Zustandsverhalten des Fluids innerhalb eines vernachlässigbar kleinen Approximationsfehlers wiederzugeben in der Lage ist. Auf die Problematik des Auffindens eines solchen Ansatzes wird in Kap. 8 ausführlich eingegangen.

Als einzige Information zur Festlegung des Parametervektors $\bar{n}$ stehen in der Regel Meßwerte zur Verfügung; so kommt den Meßwerten in diesem Zusammenhang eine zentrale Bedeutung zu. Der zur Anpassung benutzte Datensatz muß frei von systematischen Fehlern sein. Darüber hinaus wird die Annäherung der Ansatzfunktion $\psi(\delta, \tau, \bar{n})$ an die physikalische Realität $\phi(\delta, \tau)$ um so größer sein

- je geringer die Meßunsicherheit des vorliegenden Datenmaterials ist
- je größer die Datendichte und der von den Meßwerten überdeckte Bereich ist
- je mehr Meßwerte vorliegen, die die anzupassende Funktion auch bezüglich ihrer Ableitungen festlegen, z.B. Meßwerte der Wärmekapazitäten c_p und c_v oder der Schallgeschwindigkeit w , vgl. Kap. 2.

3.1. Die Parameteroptimierung

Grundlage für die Bestimmung des gesuchten Parametervektors $\bar{n}$ ist das "Maximum-Likelihood-Prinzip", vgl. Fisher [15]. Seine Anwendung führt auf die Minimierung der gewichteten Fehlerquadratsumme χ^2 gemäß

$$\chi^2 = \sum_{m=1}^M \frac{(x_m - x_m)^2}{\sigma_{x_m}^2} + \frac{(y_m - y_m)^2}{\sigma_{y_m}^2} + \frac{(z_m - z_m)^2}{\sigma_{z_m}^2} . \quad (3.2) +$$

In Gl. (3.2) bezeichnen die großen Buchstaben X, Y, Z die unbekannten wahren Werte der Zustandsgrößen, z.B. p, ρ , T oder c_v , ρ , T. Mit kleinen Buchstaben werden die fehlerbehafteten Meßwerte der entsprechenden Zustandsgrößen und mit σ^2 die als bekannt vorausgesetzte Varianz der Meßfehler bezeichnet. M gibt die Anzahl der zur Anpassung benutzten Daten an.

Zwischen den Zustandsgrößen X, Y und Z existiert immer ein Zusammenhang der Form

$$Z = Z(X, Y) . \quad (2.3)$$

Wegen Gleichung (3.1) gibt es notwendigerweise immer auch einen Zusammenhang

$$Z = z(X, Y, \bar{n}) . \quad (3.4)$$

Damit läßt sich der Beitrag eines Punktes zur gewichteten Fehlerquadratsumme schreiben als

$$\frac{(X-x)^2}{\sigma_X^2} + \frac{(Y-y)^2}{\sigma_Y^2} + \frac{[z(X, Y, \bar{n}) - z]^2}{\sigma_Z^2} .$$

Unter der Bedingung, daß sich Gl. (3.4) in eine Taylorreihe um die wahren Zustandsgrößen entwickeln läßt, die mit hinreichender Genauigkeit nach dem linearen Glied abgebrochen werden kann, daß also gilt

$$z(x, y, \bar{n}) = z(X, Y, \bar{n}) + \frac{\partial z}{\partial X} (x-X) + \frac{\partial z}{\partial Y} (y-Y) , \quad (3.5)$$

+ Aus Gründen der Vereinfachung sind hier nur die Meßwerte der homogenen Phasen - also Wertetripel aus einer abhängigen und zwei unabhängigen Variablen - betrachtet. Ohne Beschränkung der Allgemeinheit können die Überlegungen auch auf Meßwertpaare - z.B. Dampfdruckmessungen (p_s, T) - ausgedehnt werden, vgl. [16].

erhält man schließlich als Beitrag eines Meßpunktes zur Fehlerquadratsumme

$$\frac{[z - z(x, y, \hat{n})]^2}{\sigma_z^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial x} \sigma_x\right)^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \sigma_y\right)^2}$$

Für die Fehlerquadratsumme χ^2 bei M Meßwerten gilt dann

$$\chi^2 = \sum_{m=1}^M \frac{[z_m - z(x_m, y_m, \hat{n})]^2}{\left[\sigma_z^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial x} \sigma_x\right)^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \sigma_y\right)^2\right]_m} \quad (3.6)$$

Der rechentechnische Aufwand zur Minimierung von χ^2 wird erheblich verringert und die praktische Handhabung von Gl. (3.6) überhaupt erst ermöglicht, wenn die Abhängigkeit der partiellen Ableitungen $(\partial z / \partial x)_y$ und $(\partial z / \partial y)_x$ vom Parametervektor $\hat{n}$ vernachlässigt wird. Diese Vernachlässigung führt dann zu keinen spürbaren Fehlern, wenn eine bereits existierende relativ genaue Zustandsgleichung oder entsprechende Korrelationsgleichungen für eine einmalige Gesamtvarianzberechnung benutzt werden. Im weiteren Verlauf der Rechnung kann diese dann als konstant angesehen werden. Diese Näherung ist gerechtfertigt angesichts der Tatsache, daß die Varianzen in der Regel nicht aus Mehrfachmessungen eines Zustandspunktes - also aus den Eigenschaften einer Stichprobe - bestimmt, sondern nur aus den Angaben der Autoren über die Meßgenauigkeit oder durch Vergleich sich überlappender Meßreihen grob abgeschätzt werden können.

Es ist also die Fehlerquadratsumme χ^2 gemäß

$$\chi^2 = \sum_{m=1}^M \frac{1}{\sigma_m^2} [z_m - z(x_m, y_m, \hat{n})]^2 = \sum_{m=1}^M \frac{1}{\sigma_m^2} \xi_m^2 \quad (3.7)$$

mit

$$\sigma_m^2 = \sigma_{z, \text{Schätz}}^2 + \left(\frac{\partial z^v}{\partial x}\right)^2 \sigma_{x, \text{Schätz}}^2 + \left(\frac{\partial z^v}{\partial y}\right)^2 \sigma_{y, \text{Schätz}}^2 \quad (3.8)$$

und

$$\xi_m = z_m - z(x_m, y_m, \hat{n}) \quad (3.9)$$

zu minimieren. Der hochgestellte Index v steht für vorkorreliert; der Index Schätz bei den Einzelvarianzen soll verdeutlichen, daß es sich lediglich um Schätzwerte dieser Größen handelt.

3.2 Zur simultanen Anpassung - direkte und indirekte Methode -

In die Fehlerquadratsumme χ^2 nach Gl. (3.7) können Meßwerte sämtlicher Zustandsgrößen aufgenommen werden, da durch die Gewichtung, d.h. nach Division durch die jeweilige Gesamtvarianz, dimensionslose Größen aufsummiert werden.

Die Minimierung von χ^2 führt auf ein n·n-Gleichungssystem mit den n unbekannten Komponenten des Parametervektors $\bar{n}$, welches gewöhnlich als Normalgleichungssystem bezeichnet wird. Existiert nun ein explizit und linearer Zusammenhang zwischen den Zustandsgrößen X, Y, Z und allen Parametern der Ansatzfunktion, so bleibt das zugehörige Normalgleichungssystem linear. Wählt man einen Ansatz für die freie Energie $\psi(\delta, \tau, \bar{n})$, so ist dieser lineare Zusammenhang bezüglich der Anpassung der thermischen Zustandsgrößen p, ρ , T gemäß

$$p = p(\rho, T) = \rho RT \left(\frac{\partial \psi(\delta, \tau, \bar{n})}{\partial \delta} \right)_{\tau} \quad (3.8)$$

und auch der isochoren Wärmekapazität (c_V, ρ, T) gemäß

$$c_V = c_V(\rho, T) = - \tau^2 \left(\frac{\partial^2 \psi(\delta, \tau, \bar{n})}{\partial \tau^2} \right)_{\rho} \cdot R \quad (3.9)$$

gegeben. Diese Aussage gilt natürlich nur, wenn die Ansatzfunktion $\psi(\delta, \tau, \bar{n})$ ebenfalls bezüglich aller Komponenten des Parametervektors linear ist.

Zwischen nahezu allen anderen Zustandsgrößen ist dieser Zusammenhang implizit und (oder) nichtlinear. Als Beispiel für einen expliziten nichtlinearen Zusammenhang sei hier der Zusammenhang zwischen $\psi(\delta, \tau, \bar{n})$ und (c_p, ρ, T) genannt, vgl. Gl. (2.16); hingegen ist der Zusammenhang zwischen $\psi(\delta, \tau, \bar{n})$ und (c_p, p, T) sowohl nichtlinear als auch implizit. In diesem Fall ist nämlich in jedem Minimierungsschritt die Dichte ρ aus der jeweils aktuellen Zustandsgleichung aus p und T zu iterieren. In beiden Fällen wird das resultierende Normalgleichungssystem nichtlinear, im Fall der impliziten nichtlinearen Abhängigkeit ist gleichzeitig noch die Kopplungsbedingung Gl. (3.8) zu berücksichtigen.

Das von Ahrendts und Baehr [16] vorgeschlagene Anpassungsverfahren ("direkte" Methode) berücksichtigt sämtliche Zusammenhänge in theoretisch korrekter Form. Diesem Verfahren wird die bisher meist verwendete "indirekte" Methode gegenübergestellt.

Dabei beschränkt sich der Vergleich im Rahmen dieser Arbeit auf die Schallgeschwindigkeit, weil Ewers [12] in seiner Dissertation beide Methoden für die Sättigungsgrößen bereits ausführlich diskutiert hat und darüber hinaus für Sauerstoff nur Meßwerte der Schallgeschwindigkeit vorliegen, die eine Gegenüberstellung beider Verfahren erforderlich machen. Für die Sättigungsgrößen seien an dieser Stelle nur die Ergebnisse des von Ewers durchgeführten Vergleichs beider Anpassungsverfahren zusammengestellt:

1. Die "indirekte" Methode ist eine sehr gute Näherung, die sich in der Praxis hervorragend bewährt hat, vgl. z.B. Bender [8], Ewers [12], Pollak [10] und Wagner [13].
2. Die Genauigkeit der vorliegenden Meßwertinformation geht auch bei der "indirekten" Anpassungsmethode in der Regel nicht verloren.
3. Der enorme rechentechnische Aufwand zur Anwendung der "direkten" Methode steht im allgemeinen in keinem Verhältnis zum erreichbaren Anpassungserfolg.

Für die Anpassung der Schallgeschwindigkeitsmeßwerte ergibt sich allerdings eine andere Einschätzung der "direkten" Methode, wie im folgenden Abschnitt gezeigt werden soll.

3.3. Die Anpassung der Schallgeschwindigkeit

Gegeben seien Meßwerte der Schallgeschwindigkeit w in Abhängigkeit von Druck und Temperatur. Die Fehlerquadrate ergeben sich bei der Anpassung einer Ansatzfunktion für den dimensionslosen Realanteil der freien Energie $\psi^x(\delta, \tau, \bar{n})$ zu

$$\left\{ \frac{w_m^2}{\bar{M} \cdot T_m} - 1 - [2\delta_{b,m} \psi_\delta^x + \delta_{b,m}^2 \psi_{\delta\delta}^x - \frac{(1 + \delta_{b,m} \psi_\delta^x - \delta_{b,m} \tau_m \psi_{\delta\tau}^x)^2}{\tau_m^2 (\psi_{\tau\tau}^o + \psi_{\tau\tau}^x)}] \right\}^2$$

Die Dichte $\delta_{b,m}$ ist für jeden Meßwert jeweils aus

$$p_m - \delta_{b,m} \rho_c R T_m (1 + \delta_{b,m} \psi_\delta^x) = 0 \quad (3.10)$$

iterativ zu bestimmen.

In diesem Fall führt die Minimierung der Fehlerquadratsumme nach der direkten Methode wegen der impliziten nichtlinearen Abhängigkeit der Schallgeschwindigkeit w von dem zu bestimmenden Parametervektor $\bar{n}$ der Ansatzfunktion

für die freie Energie auf ein gekoppeltes nichtlineares Gleichungssystem; Gl. (3.11) ist nämlich für jeden Iterationsschritt zur Minimierung von χ^2 von neuem zu lösen.

Für die Anpassung kann die Kopplung zwischen den Gln. (3.10) und (3.11) aufgehoben werden, wenn vor Beginn der Minimierung der Fehlerquadratsumme die Dichte $\delta_{b,m}$ einmal für jeden Meßpunkt aus einer bereits existierenden Gleichung aus p_m und T_m berechnet wird. Aus dem impliziten nichtlinearen Zusammenhang wird ein explizit nichtlinearer, und für die Minimierung von χ^2 ist nur noch Gl. (3.10) zu berücksichtigen. Diese Vereinfachung reduziert den numerischen Aufwand erheblich. Sie führt dann zu keinen erwähnenswerten Fehlern, wenn die zur Vorkorrelation benutzte Zustandsgleichung das p, ρ, T -Verhalten innerhalb der Meßgenauigkeit beschreibt.

Die indirekte Methode erfordert eine Vorkorrelation derart, daß der Quotient $w^2/(R/M)T\gamma$ mit $\gamma = c_p/c_v$ als Funktion von ρ und T angepaßt wird, wobei γ und ρ aus einer bereits existierenden Gleichung an den Stellen zu berechnen sind, an denen die w, p, T -Meßwerte vorliegen. Dadurch ergibt sich wiederum ein lineares Normalgleichungssystem.

In diesem Fall scheint allerdings die nichtlineare Anpassung nach der direkten Methode erforderlich zu sein und zwar aus den folgenden Gründen:

1. Die Schallgeschwindigkeit kann um etwa eine Größenordnung genauer gemessen werden als die Wärmekapazitäten c_p und c_v , so daß infolge der Anpassung von $w^2/(R/M)T\gamma$ die Genauigkeit der Meßwertinformation zum Teil verloren geht.
2. An den Stellen der Zustandsebene, an denen Meßwerte der Schallgeschwindigkeit vorliegen, existieren in der Regel nicht gleichzeitig auch Meßwerte beider Wärmekapazitäten, also c_p und c_v . Häufig liegen für einen Stoff keine dieser kalorischen Zustandsgrößen vermessen vor oder auch nur Meßwerte einer der beiden Wärmekapazitäten. Weiterhin findet man in der Literatur selten geeignete Korrelationsgleichungen für c_p und c_v . Daher können in beiden Fällen kaum quantitative Aussagen über die Unsicherheit von γ getroffen werden.
3. Selbst für den Fall, daß sowohl verläßliche Werte für w als auch für γ vorliegen und somit der Quotient $w^2/(R/M)T\gamma$ richtig ist, wird auch nach erfolgreicher Anpassung die Schallgeschwindigkeit selbst nicht notwendig richtig wiedergegeben; ein richtiger Wert dieses Quotienten kann

nämlich auch dadurch realisiert werden, daß w^2 und γ jeweils um den gleichen Faktor falsch wiedergegeben werden.

3.4. Die gewählte Anpassungsmethode

Im Rahmen dieser Arbeit wird für die Optimierungsrechnungen die indirekte Anpassungsmethode gewählt und zwar aus folgendem Grund:

Die Arbeit beschäftigt sich hauptsächlich mit dem Auffinden geeigneter funktionaler Ansätze für Zustandsgleichungen. Dazu wird das bereits erwähnte Optimierungsverfahren EOM, vgl. Kap. 6, eingesetzt. Der Einsatz dieses Optimierungsverfahrens erfordert bereits bei der indirekten Anpassungsmethode einen sehr hohen Rechenaufwand; die EOM in Verbindung mit der Anpassung nach der direkten Methode würde auch den Rahmen heutiger Großrechenanlagen sprengen.

Allerdings ist die Beschränkung auf die indirekte Anpassungsmethode bei der für Sauerstoff vorliegenden Datensituation nicht gravierend. Es liegen hier lediglich Meßwerte der Schallgeschwindigkeit vor, die eine "direkte" Anpassung erforderlich machen könnten. In Abschn. 4.4 wird aber gezeigt, daß große Teile des Datenmaterials bezüglich w nicht konsistent zu den anderen Datensätzen sind und deshalb nicht mit zur Optimierung herangezogen wurden. Zu den wenigen konsistenten w -Daten zählen hauptsächlich die Schallgeschwindigkeitsmeßwerte im Gasgebiet für Temperaturen $T \leq 92\text{K}$.

Im Verlauf verschiedener Optimierungsrechnungen stellte sich heraus, daß diese w -Daten auch nach erfolgter indirekter Anpassung nicht innerhalb ihrer Meßgenauigkeit wiedergegeben wurden. Aus diesem Grunde wurde nach der Optimierung der Gleichungsform die Bestimmung der endgültigen Koeffizienten durch eine simultane direkte Anpassung an die Schallgeschwindigkeitsmeßwerte vorgenommen.

4. Ausgewählte Meßwerte und deren Varianzen

Bei der Aufstellung empirischer Zustandsgleichungen ist man darauf angewiesen, die physikalische Realität allein aus Meßwertinformationen anzunähern. Deshalb kommt der Auswahl eines konsistenten Datensatzes eine zentrale Bedeutung zu, vgl. Kap. 3. Von ebenfalls großer Bedeutung für die Anpassung sind die Schätzwerte für die Varianzen der Meßwerte. Zu geringe Schätzwerte

te für die Meßunsicherheiten können der Zustandsgleichung ein falsches Verhalten aufzwingen. So kann die Zustandsgleichung durch eine zu hohe Gewichtung "schlechter" Daten gezwungen werden, "Schlenkern" in diesen Daten zu folgen. Eine zu geringe Gewichtung nutzt die in den Meßwerten liegende Information nicht vollständig aus.

Die Varianzen können aus Angaben der Experimentatoren geschätzt werden. Häufig sind diese Angaben jedoch nicht ganz zuverlässig. Dies zeigt sich z.B. immer dann, wenn sich Datensätze verschiedener Autoren überlappen und sich dabei um mehr als die angegebenen Meßunsicherheiten unterscheiden. Eine praktikable Möglichkeit der endgültigen Varianzfestlegung besteht darin, daß für Teilbereiche der Zustandsfläche die als verläßlich angesehenen Daten an eine sehr "lange" Gleichung angepaßt werden. Durch die dann sichtbare Streuung der Daten werden die Varianzen festgelegt, vgl. [12].

Ein schwieriges und bisher in allgemeiner Form nicht gelöstes Problem liegt in dem Erkennen systematisch falscher Meßreihen. Liegen in einem Bereich der Zustandsfläche mehrere Meßreihen vor, so können falsche Meßreihen durch Vergleich herausgefunden und eliminiert werden, vgl. Wagner, Ewers und Pentermann [17]. In der Regel ist man jedoch auf Erfahrung und "Fingerspitzengefühl" angewiesen.

Von einigen Forschern [10,18,19] wird die Meinung vertreten, daß sich aus "genauen" Zustandsgleichungen, deren Koeffizienten allein durch die Anpassung an p, ρ, T - und Sättigungsdaten festgelegt worden sind, auch kalorische Daten zuverlässig berechnen lassen, wenn die Datensätze der thermischen Zustandsgrößen nur hinreichend umfassend vorliegen und mit nur geringen Meßfehlern behaftet sind. Hinter dieser Meinung steht die Behauptung, daß Differentiationen empirischer Gleichungen zu keinen signifikanten Fehlervergrößerungen führen. Pollak [10] prüft diese Behauptung am Beispiel eines eindimensionalen funktionalen Zusammenhanges und schließt daraus, diese Behauptung auch für beliebige zweidimensionale Abhängigkeiten als richtig anzusehen. Ewers [12] läßt ebenfalls die kalorischen Meßwerte aus der Anpassung mit der Begründung heraus, ihre Miteinbeziehung führe nur zu einem geringen Gewinn an Meßwertinformation. Auch Schulz [19] empfiehlt, auf die Messung kalorischer Daten weitgehend zu verzichten und sich anstelle dessen auf die Erfassung hochgenauer p, ρ, T -Daten zu beschränken.

Im Rahmen der hier durchgeführten Arbeit stellte sich allerdings heraus,

daß die eingangs erwähnte Behauptung nicht haltbar ist. Erste, nur auf der Basis von p, ρ, T - und Sättigungsdaten optimierte Zustandsgleichungen zeigten bei sehr guter Wiedergabe der thermischen Zustandsgrößen Abweichungen zu den ausgewählten Meßwerten der Schallgeschwindigkeit bis zu 30 % und zu den ausgewählten c_v -Daten bis zu 400 %. Über ähnliche Erfahrungen berichteten kürzlich auch Stewart und Jacobsen [20] in Zusammenhang mit ihrem Äthlen-Projekt. Es erscheint also bei den Genauigkeiten der heutzutage vorliegenden p, ρ, T -Daten erforderlich, sämtliches zur Verfügung stehende konsistente Datenmaterial auszuschöpfen und folglich auch kalorische Daten in die Anpassung mit einzubeziehen.

4.1 Der ausgewählte p, ρ, T -Datensatz und seine Varianz

Die zur Anpassung benutzten p, ρ, T -Meßwerte und ihre Varianzen wurden von Ewers [12] übernommen. Eine Übersicht über die benutzten Daten findet sich in Tabelle 2, die zur Anpassung benutzten Varianzen sind in Tabelle 3 aufgelistet, die Verteilung der p, ρ, T -Daten im p, T -Diagramm ist im Bild 2 wiedergegeben.

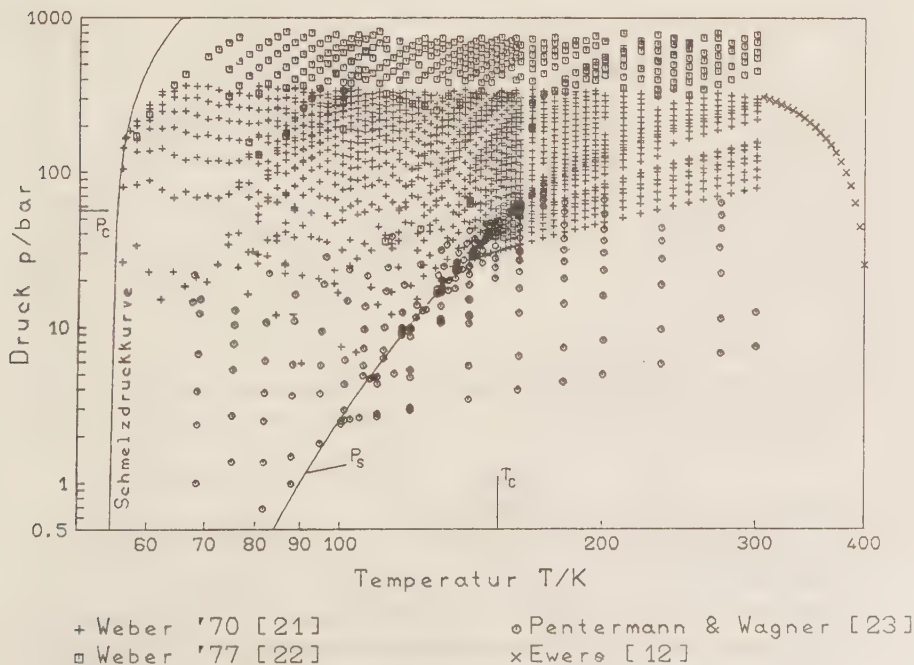


Bild 2: Darstellung des ausgewählten p, ρ, T -Datensatzes für Sauerstoff im p, T -Diagramm

Tabelle 1: Ausgewählter p, ρ, T -Datensatz für Sauerstoff
(Variänzen: vgl. Tabelle 2)

Autor	Jahr	Meßbereich		Anzahl der Meßpunkte	
		T/K	p/bar	insgesamt	ausgewählt
p,ρ,T-Meßreihen					
Weber [21]	1970	56-300	5,8 -362	1 481	1 350
Weber [22]	1977	58-300	35 -818	346	324
Pentermann & Wagner [23]	1978	67-300	0,3 - 71	320	248
p,ρ,T-Daten der klassischen Idealkurve					
Ewers [12]	1981	305-406	25 -308	21	21
alle Daten		56-406	0,046 -818	2 168	1 943

Von den ausgewählten Autoren nicht übernommene Meßpunkte:

Datensatz von Weber, 1970 [21]

1. alle 67 Meßpunkte der Serie IV mit den Identifikationsnummern 13 801 bis 14 504
2. alle Meßwerte der Isochoren $\rho = 1,9 \text{ mol/dm}^3$ und $\rho = 2,9 \text{ mol/dm}^3$ mit den Nummern 12 201 bis 12 219 und 10 701 bis 10 719
3. Meßwerte der Isochoren $\rho = 4,1 \text{ mol/dm}^3$ und $4,6 \text{ mol/dm}^3$ mit den Nummern 10 601 bis 10 606 und 10 501 bis 10 503
4. die Meßpunkte mit den Nummern 6 308, 6 314, 6 317, 6 409, 9 112, 9 106, 9 815, 10 802, 10 806, 10 016 bis 10 022.

Datensatz von Weber, 1977 [22]

1. ~~alle Meßwerte auf den~~ Isochoren $\rho = 15,1 \text{ mol/dm}^3$ und $\rho = 28,0 \text{ mol/dm}^3$ mit den Identifikationsnummern 15 101 bis 15 110 und 1 601 bis 1 609
2. die Meßpunkte 501, 2 701, 2 910

Datensatz von Pentermann und Wagner [23]

1. alle Daten zwischen den Temperaturen $151 \text{ K} < T < 159 \text{ K}$ und den Dichten $\rho < 6,815 \text{ mol/dm}^3$
2. von den Isochoren $\rho = 5,05 \text{ mol/dm}^3$ zwei Meßpunkte, $\rho = 6,17 \text{ mol/dm}^3$ fünf Meßpunkte und $\rho = 7,04 \text{ mol/dm}^3$ zwei Meßpunkte, und zwar immer die der Phasengrenze am nächsten liegenden Daten.

Tabelle 2: Dreifache Standardabweichung (= Meßunsicherheiten) des ausgewählten p, ρ, T -Datensatzes (vgl. Tabelle 1).

p, ρ, T -Meßwerte von Weber [21,22]	
$3\sigma_T = 0,002 \text{ K} + 1,04 \cdot 10^{-4} (T - 50 \text{ K})$	
$3\sigma_p = 1 \cdot 10^{-4} p$	
$3\sigma_\rho = 4 \cdot 10^{-4} \rho \quad [1 \cdot 10^{-3} \rho]$	
p, ρ, T -Meßwerte von Pentermann und Wagner [23]	
$3\sigma_T = 0,005 \text{ K}$	
$3\sigma_p = \begin{cases} (3,8 \cdot 10^{-4} - 1,39 \cdot 10^{-4} (\frac{p}{\text{bar}} - 0,35)) p & \text{für } p < 2 \text{ bar} \\ (2,5 \cdot 10^{-4} - 0,5 \cdot 10^{-4} (\frac{p}{\text{bar}} - 2,0)) p & \text{für } 2 \text{ bar} < p < 3 \text{ bar} \\ (1,7 \cdot 10^{-4} - 9,091 \cdot 10^{-7} (\frac{p}{\text{bar}} - 3,0)) p & \text{für } p > 3 \text{ bar} \end{cases}$	
$3\sigma_\rho = \begin{cases} 2,5 \cdot 10^{-3} \rho & \text{für } \rho < 1 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \\ 1,5 \cdot 10^{-3} \rho & \text{für } \rho > 1 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \end{cases}$	
$\begin{bmatrix} (1 \cdot 10^{-3} - 2,94 \cdot 10^{-4} (\frac{\rho}{\text{mol/dm}^3} - 0,3)) \rho & \text{für } \rho < 2 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \\ 5 \cdot 10^{-4} \rho & \text{für } 2 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} < \rho < 15 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \\ 6 \cdot 10^{-4} \rho & \text{für } \rho > 15 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \end{bmatrix}$	von den Autoren angegebene Standardabweichung
p, ρ, T -Daten aus der klassischen Idealkurve [12]	
$3\sigma_T = 0,002 \text{ K} + 1,04 \cdot 10^{-4} (T - 50 \text{ K})$	
$3\sigma_p = 1 \cdot 10^{-4} p$	
$3\sigma_\rho = 1 \cdot 10^{-3} \rho$	

4.2. Die Sättigungswerte und deren Varianzen

4.2.1. Der Dampfdruck

Die nach einer gründlichen Datenanalyse von Wagner, Ewers und Pentermann [17] als zuverlässig angesehenen Meßreihen sind in Tabelle 3 zusammen mit den geschätzten Gesamtfehlern aufgelistet. Tabelle 3 ist ebenfalls Ewers [12] entnommen.

Tabelle 3: Ausgewählte Dampfdruckmeßreihen für Sauerstoff und deren Varianzen, vgl. Wagner, Ewers, Penttermann [17]

Autor	Jahr	Temperaturbereich T/K	Anzahl der Meßpunkte
Hoge [24]	1950	111,069 - 154,575	64
Mochizuki [25]	1969	88,934 - 91,452	130
Weber [21]	1970	113,994 - 154,304	20
TiggeImann [26]	1973	54,361 - 99,140	35
Anscin [27]	1974	54,361 - 90,190	65
		57,853 - 90,190	37
Wagner, Ewers, Penttermann [17]	1976	90,185 - 154,581	183
Σ 534			
Gesamtfehler $3\sigma_{g,p_s}$ aller Meßreihen:			
$3\sigma_{g,p_s} = [10^{-4} + 4 \cdot 10^{-5}(72 \text{ T/K})]p_s$ für $54,361 \text{ K} < T < 72 \text{ K}$			
$3\sigma_{g,p_s} = 1,0 \cdot 10^{-4}p_s$ für $72 \text{ K} < T < 92 \text{ K}$			
$3\sigma_{g,p_s} = 2 \cdot 10^{-4}p_s$ für $92 \text{ K} < T < 154,581 \text{ K}$			

4.2.2. Dichten der siedenden Flüssigkeit und des gesättigten Dampfes

Die von Ewers ausgewählten Meßreihen unterscheiden sich in folgenden Punkten von dem von Penttermann und Wagner [23] ausgewählten Datensatz: Die Meßreihe von Alt [28] wurde eliminiert. Sowohl für den Datensatz von Weber [21] als auch für den von Penttermann und Wagner [23] wurden die Meßwerte für $T > 151 \text{ K}$ nicht ausgewählt. Der Datensatz wurde durch neuere Messungen von Suyama [36] ergänzt, vgl. Tabelle 4.

4.2.3. Der T, p_s, ρ', ρ'' -Datensatz

Zur Anpassung der Sättigungswerte nach der indirekten Methode benötigt man einen T, p_s, ρ', ρ'' -Datensatz, vgl. z.B. Wagner [13,14]. Da die Sättigungswerte nicht in dieser Form vorliegen, müssen sie durch entsprechende Vorkorrelationen gewonnen werden. Diese sind von Ewers [12] durchgeführt worden.

Tabelle 4: Ausgewählte Datensätze und Varianzen für die spezifischen Dichten der siedenden Flüssigkeit und des gesättigten Dampfes

Autor	Jahr	Temperaturbereich T/K	Anzahl der Meßpunkte
<i>Siededichten</i>			
Baly et al [29]	1902	69,3 - 89	23
Pool et al [30]	1962	90,188	1
Weber [21]	1970	120 - 150,54	21
Weber [31]	1970	150 - 154,571	20
Pentermann (aus [21] extrapoliert)	[32] 1970	61,4 - 116,6	10
Pentermann, Wagner [23]	1978	67 - 149,953	21
<i>Taudichten</i>			
Frank, Clusius [33]	1934	90,188	1 +
Clusius, Konnertz [34]	1949	90,188	1 +
Furukuwa, McCoskey [35]	1953	68,4 - 91,3	10 +
Suyama et al [36]	1975	84,9 - 90,4	8 +
Weber [21]	1970	125,4 - 150,379	6
Weber [31]	1970	150 - 154,571	20
Pentermann, Wagner [23]	1978	99 - 150,665	16

Standardabweichungen für Siede- und Taudichte-Messungen - mit Ausnahme der Daten von Weber [31]:

$$3\sigma_T = 0,005 \text{ K}$$

$$3\sigma_{\rho'} = \begin{cases} 1,2 \cdot 10^{-3} \rho' & \text{für } T < 90 \text{ K} \\ 8,0 \cdot 10^{-4} \rho' & \text{für } T > 90 \text{ K} \end{cases}$$

$$3\sigma_{\rho''} = 1,5 \cdot 10^{-3} \rho''$$

Standardabweichung der Weber [31] -Meßreihe:

$$3\sigma_T = 0,009 \text{ K}$$

$$3\sigma_{\rho'} = \begin{cases} 8 \cdot 10^{-4} \rho' & \text{für } T < 154,401 \text{ K} \\ 1,2 \cdot 10^{-3} \rho' & \text{für } T > 154,401 \text{ K} \end{cases}$$

$$3\sigma_{\rho''} = \begin{cases} 8 \cdot 10^{-4} \rho'' & \text{für } T < 154,401 \text{ K} \\ 1,2 \cdot 10^{-3} \rho'' & \text{für } T > 154,401 \text{ K} \end{cases}$$

+ aus Verdampfungsenthalpien berechnete Daten, vgl. [12]

Für Temperaturen $T < 68$ K mußte der Datensatz allerdings aufgrund eines Rechenfehlers bei Ewers [12] neu ermittelt werden. Dazu wurde folgendermaßen vorgegangen:

Aus der Siededichtengleichung (A2) wurden für Temperaturen $T < 68$ K im Abstand von 2 K jeweils ρ' Werte berechnet. Der zugehörige Druck für diese Punkte wurde aus der Dampfdruckgleichung von Wagner, Ewers und Penttermann [17] bestimmt. Die korrespondierenden Dichten des gesättigten Dampfes ρ'' wurden durch den Schnittpunkt der Dampfdruckkurve mit der von Wagner, Ewers und Schmidt [37] entwickelten Virialform der Zustandsgleichung für das Gasgebiet von Sauerstoff festgelegt. Diese Vorgehensweise zur Bestimmung von ρ'' wurde der Ermittlung aus der im Anhang angegebenen Taudichtengleichung (A3) vorgezogen, da die Extrapolation der Taudichtengleichung in diesen Temperaturbereich unsicherer erschien als die Extrapolation der Virialgleichung und der Dampfdruckgleichung. Der korrigierte vollständige Datensatz ist im Anhang dieser Arbeit aufgelistet.

4.3. Isochore Wärmekapazitäten

Stewart und Jacobsen [11] haben bereits eine weitgehende Vorauswahl der c_v -Meßwerte durchgeführt. Sie gelangten zu dem Ergebnis, lediglich die Meßwerte von Goodwin und Weber [37] zur simultanen Anpassung heranzuziehen. Von diesen Meßwerten wurden, da deutlich als Ausreißer erkennbar, die c_v -Daten mit den Identifikationsnummern 1 001, 1 301, 1 401, 1 501, 1 601, 1 701 und 1 801 verworfen. In Tabelle 5 ist der zur simultanen Anpassung benutzte c_v -Datensatz charakterisiert und die entsprechenden dreifachen Standardabweichungen aufgeführt. Tabelle 5 enthält außerdem Angaben über Meßwerte der isochoren Wärmekapazität $\bar{c}_v$ im Naßdampfgebiet, vgl. Abschn. 10.4.2. Bild 3 veranschaulicht die Verteilung der c_v -Daten anhand eines p, T -Diagrammes.

4.4. Schallgeschwindigkeiten

Die von Stewart und Jacobsen [39] als verläßlich angesehenen Meßreihen der Schallgeschwindigkeit sind in Tabelle 6 zusammen mit den ebenfalls von Stewart und Jacobsen geschätzten Meßunsicherheiten aufgeführt. Bild 4 gibt die Verteilung dieser Daten im p, T -Diagramm wieder. In dieser Arbeit werden nur die Schallgeschwindigkeitsmeßwerte von van Itterbeek und van Paemel [42] zur simultanen Anpassung herangezogen. Die ebenfalls als verläßlich angese-

Tabelle 5: Ausgewählte Meßwerte der isochoren Wärmekapazitäten c_v und $\overline{c_v}$ für Sauerstoff mit ihren Varianzen

Autor	Jahr	Meßbereich		Anzahl der Meßwerte	
		T/K	p/bar	insgesamt	ausgewählt
Goodwin & Weber [37] (c_v)	1969	56-300	3-353	159	152
Goodwin & Weber [38] ($\overline{c_v}$)	1969	57-152	0,003- 46,3	88	88

Dreifache Standardabweichungen:

$3\sigma_{c_v}$ = durch Weber und Goodwin [37,38] für jeden Meßpunkt festgelegt

$3\sigma_T$ = $0,002 \text{ K} + 1,04 \cdot 10^{-4} (T - 50 \text{ K})$

$3\sigma_p$ = $0,0002p$ bis $0,002p$; je nach Isochore

Tabelle 6: Ausgewählte Schallgeschwindigkeiten für Sauerstoff mit Varianzen nach Stewart und Jacobsen [39]

Lfd. Nr.	Autor	Jahr	Temp.-Bereich T/K	Druckbereich p/bar	Meßpunkte
<i>siedende Flüssigkeit</i>					
1	van Dael et al [40]	1966	61,1-153,9	0,0096- 49	40
2	Straty, Younglove [41]	1973	58 -150	0,0042- 42	35
<i>homogenes Zustandsgebiet</i>					
3	van Itterbeek, van Paemel [42]	1938	74 - 92	0,03 - 1	41
4	van Itterbeek, Zink [43]	1958	232 -303	1 - 70	93
5	Straty, Younglove [41]	1973	70 -300	27 -347	117
<i>dreifache Standardabweichungen</i>					
Lfd. Nr.	$3\sigma_w$	$3\sigma_T$	$3\sigma_p$		
1	0,0005 w	0,01 K	$\rho[5 - 0,026 (\rho - 0,5 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3})]10^{-4}$		
2+5	0,0005 w	$0,002\text{K} + 1,04 \cdot 10^{-4} (T-50\text{K})$	$\rho[5 - 0,026 (\rho - 0,05 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3})]10^{-4}$		
3	0,001 w	0,1 K	0,002 ρ		
4	0,001 w	0,1 K	0,0014 ρ		

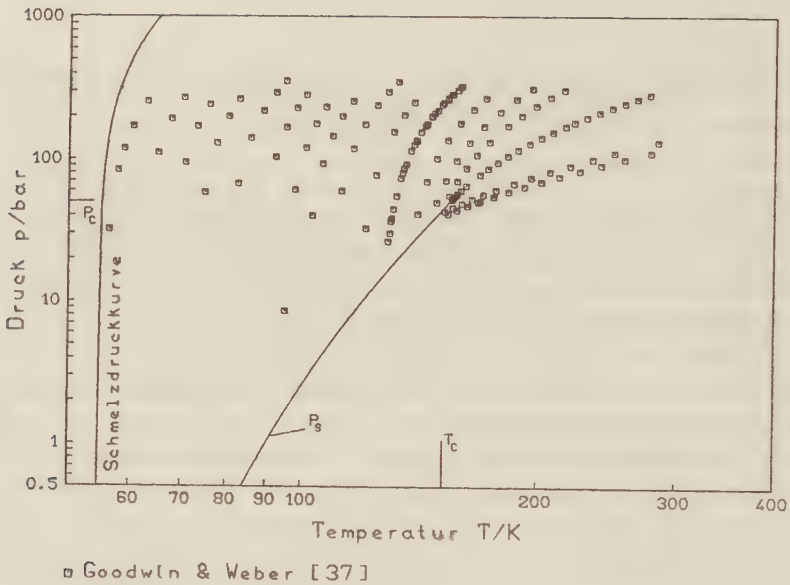


Bild 3: Ausgewählte Meßwerte der isochoren Wärmekapazität für Sauerstoff

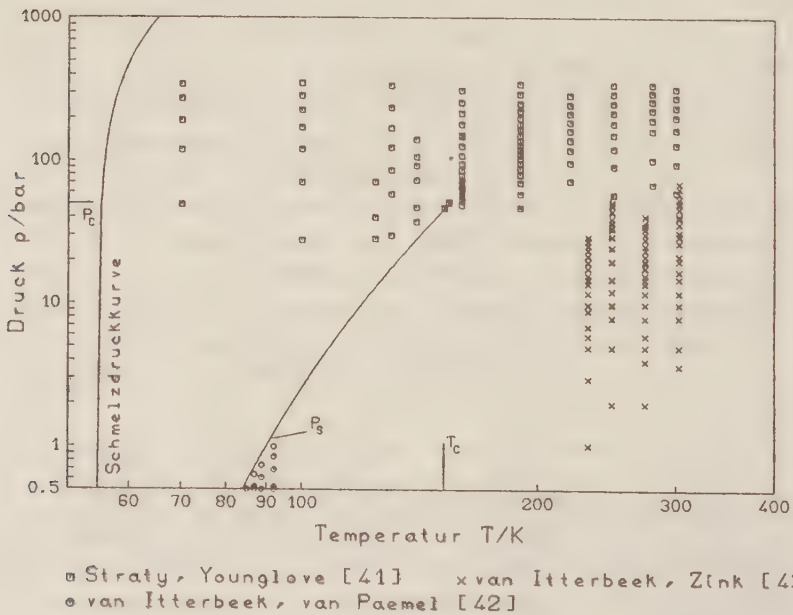


Bild 4: Ausgewählte Meßwerte der Schallgeschwindigkeit für Sauerstoff, nach Stewart und Jacobsen [39].

henen w' -Daten von van Dael et al [40] und von Straty und Younglove [41] werden nur zu einem Test der Zustandsgleichung benutzt, vgl. Abschn. 10.5.1. Bezüglich der übrigen w -Daten wird die Meinung vertreten, daß sie zum größten Teil inkonsistent zu den ausgewählten p, ρ, T -, Sättigungs- und c_v -Daten sind. Ein Beweis im streng mathematischen Sinne kann für diese Behauptung allerdings nicht erbracht werden. Es können lediglich Fakten zusammengetragen werden, die diese These stützen. Dies soll im folgenden geschehen.

Bei allen bisher bekannten "genauen" Zustandsgleichungen für Sauerstoff, vgl. z.B. [9,11,12] zeigen sich auf den meisten Isothermen systematische Abweichungen der Schallgeschwindigkeitsmeßwerte von den aus der jeweiligen Zustandsgleichung berechneten Werten. Diese Abweichungen sind etwa um den Faktor 10 größer als die von den Autoren [41,43] angegebenen Unsicherheiten. Besonders auffällig dabei ist, daß bei allen Gleichungen - unabhängig davon, ob die entsprechende Gleichung an w angepaßt worden ist oder nicht - diese Abweichungen nahezu identisch sind. Diesen Sachverhalt zeigt Bild 5 für die Zustandsgleichung von Ewers [12] (nicht an w angepaßt) und die von Jacobsen [9] (an w "indirekt" angepaßt) auf den vier Isothermen $T = 70 \text{ K}$, $T = 100 \text{ K}$, $T = 130 \text{ K}$ und $T = 248,8 \text{ K}$, wobei diese Isothermen in unproblematischen Bereichen der Zustandsfläche - weit entfernt von der kritischen Temperatur - liegen.

Um die These der Inkonsistenz erhärten zu können, wurde in Testrechnungen die simultane und "direkte" nichtlineare Anpassung der Schallgeschwindigkeitsmeßwerte an verschiedenen Zustandsgleichungen für Sauerstoff vorgenommen, vgl. [44]. Die sehr rechenintensive direkte Methode wurde gewählt, um auszuschließen, daß die falsche w -Wiedergabe der bisher nur indirekt an w angepaßten Gleichungen (Anpassung des Quotienten $w^2/(R/M) T \gamma$, $\gamma = c_p/c_v$, vgl. Abschn. 3.3) nicht durch falsche w -Daten selbst, sondern lediglich durch einen falschen Wert von γ hervorgerufen wurde.

Das Ergebnis dieser Rechnungen kann folgendermaßen zusammengefaßt werden:

1. Bei der "direkten" Anpaßmethode erhalten die w -Daten im Verhältnis zur "indirekten" Methode ein sehr hohes Gewicht, da in der Gewichtung bei der direkten Methode die geschätzte Unsicherheit von γ nicht eingeht. Als Folge davon wurden die w -Daten durch die Anpassung nach der direkten Methode zwar besser, aber noch immer weit außerhalb der angegebenen Meßgenauigkeit, vgl. Tabelle 6, wiedergegeben. Allerdings wurde diese Verbesserung der w -Wiedergabe durch eine drastische Verschlechterung sowohl der p, ρ, T - und Sättigungs- als auch der c_v -Wiedergabe erkauft.

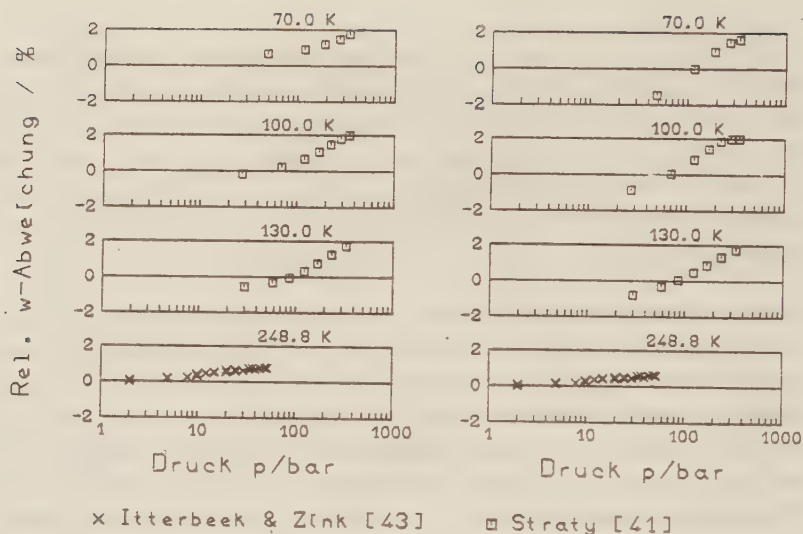


Bild 5: Die w-Wiedergabe durch die Fundamentalgleichung von Ewers [12] (links) und von Jacobsen [9] (rechts) auf vier ausgewählten Isothermen

2. Anpassung verschiedener Zustandsgleichungen ausschließlich an w-Daten nach der "direkten" Methode. Bei diesen Rechnungen zeigte sich, daß es für die untersuchten Gleichungen nicht einmal möglich war, auch nur diese Daten allein innerhalb der von den Autoren angegebenen Meßfehlern wiederzugeben.

Ein weiteres Indiz für die Inkonsistenz großer Teile des Datenmaterials über die Schallgeschwindigkeit resultiert aus der Diskussion der von Wagner, Ewers und Schmidt [45] entwickelten Virialform einer Zustandsgleichung für das Gasgebiet von Sauerstoff. Die bis etwa zur halben kritischen Dichte gültige Gleichung enthält den zweiten Virialkoeffizienten $B(T)$ und den dritten Virialkoeffizienten $C(T)$ in der Dichteentwicklung gemäß

$$z = \frac{p}{\rho RT} = 1 + B(T)\rho + C(T)\rho^2, \quad (4.1)$$

wobei die Verläufe von $B(T)$ und $C(T)$ den physikalischen Erwartungen entsprechen. Diese in ihrer Struktur physikalisch begründete Gleichung ist allein auf der Basis von p, ρ, T -Meßwerten aufgestellt worden. Sie gibt die c_v -Daten im Dichtebereich $\rho < \rho_c/2$ ebensogut wieder wie beispielsweise die Zustandsgleichungen von Ewers [12] und Jacobsen [9]. Bezüglich w zeigt aber auch diese Virialgleichung innerhalb ihres Gültigkeitsbereiches die gleichen tendenziellen Abweichungen wie alle anderen genauen Zustandsgleichungen für Sauerstoff.

Als letztes Indiz soll aufgeführt werden, daß Straty [41] selbst einen ähnlichen Sachverhalt feststellt. In Testrechnungen vergleicht er die eigenen Schallgeschwindigkeitsmeßwerte mit aus p, ρ, T - und c_v -Daten berechneten. Die dazu erforderlichen Ableitungen $(\partial p / \partial \rho)_T$, $(\partial p / \partial T)_\rho$, $(\partial^2 p / \partial T^2)_\rho$ sind nicht aus einer für das gesamte fluide Gebiet gültigen Zustandsgleichung berechnet worden, sondern aus jeweils an Teilbereiche der Zustandsfläche angepaßten Einzelgleichungen. Diese Gleichungen sind von Weber [21] mit der Absicht aufgestellt worden, abgeleitete Größen "so verläßlich wie möglich" zu ermitteln. Auch die so berechneten Schallgeschwindigkeiten weisen zu seinen Meßwerten eine ähnliche Tendenz auf, wie sie in Bild 5 ersichtlich ist.

Anders als die zuvor diskutierten w-Daten können die von van Itterbeek und von van Paemel [42] gemessenen Schallgeschwindigkeiten im Gasgebiet für $T < 92 \text{ K}$ durch die Virialgleichung innerhalb von 2 % und damit innerhalb der Gesamtmeßunsicherheit der Daten erfaßt werden. Nur diese w-Daten des homogenen Zustandsgebietes werden deshalb als konsistent zu den Meßwerten der anderen Zustandsgrößen angesehen und in den ausgewählten Datensatz übernommen.

4.5. Kritischer Punkt, normaler Siedepunkt und Tripelpunkt

In Tabelle 7 sind die als zuverlässig angesehenen Werte der Zustandsgrößen für diese Punkte aufgeführt.

Tabelle 7: Ausgewählte Zustandswerte für Tripelpunkt, normalen Siedepunkt und kritischen Punkt von Sauerstoff

Zustandswerte	Herkunft	Jahr
<i>Tripelpunkt</i>		
$T_{tr} = 54,361 \text{ K}$	Fixpunkt der IPTS - 68 [46]	1968
	vgl. auch Ancsin [27]	1974
	vgl. auch Tiggelmann [26]	1975
	Wagner, Ewers, Pentermann [17]	1976
$p_{tr} = 0,001\,453\,32 \text{ bar}$	berechnet aus Siededichtengleichung, s. Anhang Gl. (A2)	1983
$\rho'_{tr} = 40,884 \text{ mol/dm}^3$		

$\rho''_{tr} = 0,003238 \text{ mol/dm}^3$	berechnet aus Schnittpunkt der Virialgleichung [45] mit der Dampfdruckgleichung, s. Anhang Gl. (A 1)	1983
<i>normaler Siedepunkt</i>		
$T_S = 90,188 \text{ K}$ $p_S = 1,01325 \text{ bar}$	Fixpunkt der IPTS - 68 [46] vgl. auch Mochizuki et al [25]	1968
<i>kritischer Punkt</i>		
$T_C = (154,581 \pm 0,01) \text{ K}$ $p_C = (50,43 \pm 0,02) \text{ bar}$ $\rho_C = (13,63 \pm 0,2) \text{ mol/dm}^3$	Weber [21,31]	1970

5. Fehlerquadrate und Gesamtvarianzen bei der Anpassung einer Ansatzfunktion für die freie Energie

Wie in Kapitel 4 erläutert, werden zur Optimierung einer Ansatzfunktion $\psi^r(p, T, \tilde{n})$ für den dimensionslosen Realanteil der freien Energie für Sauerstoff p, ρ, T -, Sättigungs-, c_v - und w -Meßwerte herangezogen. Zur Bestimmung der Werte des Parametervektors $\tilde{n}$ wurde die in Kap. 3 diskutierte indirekte Methode der simultanen Anpassung verwendet. Die jeweils anzupassende Größe, die zugehörigen Fehlerquadrate und die entsprechenden Gesamtvarianzen sind in Tabelle 8 aufgeführt, vgl. auch [12].

Prinzipiell kann neben der gemessenen Größe selbst auch jede Kombination von gemessenen Größen angepaßt werden, wobei dann allerdings die Fehlerquadrate und Gesamtvarianzen entsprechend zugeschnitten sein müssen. Bezüglich der p, ρ, T -Meßwerte wird in dieser Arbeit die Differenzgröße K gemäß

$$K = \frac{p - \rho RT}{\rho^2 RT}, \quad (5.1)$$

bezüglich c_v die Differenzgröße

$$\frac{c_v^r}{R} = \frac{c_v - c_v^0}{R} \quad (5.2)$$

und bezüglich w die Größe

$$\frac{w^2}{\frac{R}{M} T \cdot \gamma} - 1$$

angepaßt.

Die Berechnung der Gesamtvarianz für p, ρ, T-, Sättigungs- und w-Daten wurde mit der p-expliziten 44 Konstantengleichung von Stewart und Jacobsen [11] vorgenommen, die Berechnung der Gesamtvarianz der c_v -Meßwerte erfolgte über die von Goodwin und Weber [37] entwickelte Korrelationsgleichung für c_v .

Die endgültige Parameterfestlegung machte wegen der direkten Anpassung der Schallgeschwindigkeit, vgl. Abschn. 3.4, eine simultane nichtlineare Anpassung erforderlich.

Die gewichteten Fehlerquadrate bei der direkten Anpassung einer Ansatzfunktion für den Realanteil der freien Energie an Meßwerte der Schallgeschwindigkeit w ergeben sich dabei zu

$$\sigma_{w, ges, m}^2 \cdot \left[\frac{w_m^2}{\frac{R}{M} T_m} - 1 - 2\delta_m^v \psi_\delta^r - \delta_m^{v2} \psi_{\delta\delta}^r + \frac{(1 + \delta_m^v \psi_\delta^r - \delta_m^v \tau_m \psi_{\delta\tau}^r)^2}{\tau_m^2 (\psi_{\tau\tau}^o + \psi_{\tau\tau}^r)} \right]^2$$

mit

$$\begin{aligned} \sigma_{w, ges, m}^2 &= \left(\frac{2w_m}{\frac{R}{M} T_m} \right)^2 \sigma_{w, m}^2 + \frac{1}{\rho_c^2} [-2 \psi_\delta^r - 4 \delta_m^r \psi_{\delta\delta}^r - \delta_m^{v2} \psi_{\delta\delta\delta}^r \\ &+ \{ (1 + \delta_m^v \psi_\delta^r - \delta_m^v \tau_m \psi_{\delta\tau}^r)^2 \tau_m^2 \psi_{\tau\tau\delta}^r - 2 (1 + \delta_m^v \psi_\delta^r - \delta_m^v \tau_m \psi_{\delta\tau}^r) \\ &\cdot (\delta_m^v \psi_{\delta\delta}^r + \psi_\delta^r - \tau_m \psi_{\delta\tau}^r - \delta_m^v \tau_m \psi_{\delta\delta\tau}^r) \tau_m^2 (\psi_{\tau\tau}^o + \psi_{\tau\tau}^r)^2 \} / \\ &(\tau_m^4 (\psi_{\tau\tau}^o + \psi_{\tau\tau}^r)^2)]^2 \sigma_{\rho v, m}^2 \\ &+ [-\frac{w_m^2}{\frac{R}{M} T_m^2} - \frac{1}{T_c} \{ 2\delta_m^v \psi_{\delta\tau}^r + \delta_m^v \psi_{\delta\delta\tau}^r - (2 (1 + \delta_m^v \psi_{\delta\delta}^r - \delta_m^v \tau_m \\ &\psi_{\delta\tau}^r) \cdot (-\delta_m^v \tau_m \psi_{\delta\delta}^r) - (\tau_m^2 \psi_{\tau\tau\tau}^r + 2\tau_m \psi_{\tau\tau}^r) (1 + \delta_m^v \psi_{\delta\delta}^r \\ &- \delta_m^v \tau_m \psi_{\delta\tau}^r)^2 / (\tau_m^2 (\psi_{\tau\tau}^o + \psi_{\tau\tau}^r)^2) \}]^2 \cdot \sigma_{T, m}^2. \end{aligned} \quad (5.11)$$

6. Die "Evolutionäre Optimierungsmethode EOM"

Wie bereits in Kap. 3 erwähnt, ist der Zusammenhang zwischen den thermodynamischen Zustandsgrößen lediglich durch Messungen erfaßt. Eine theoretische Lösung dieses Zusammenhangs, z.B. die "physikalisch wahre" Form einer Fundamentalgleichung der freien Energie $f = f(\rho, T)$ ist dagegen bisher unbekannt. Gesucht wird deshalb ein geeigneter funktionaler Ansatz $\psi(\rho, T, \bar{n})$, der Gl. (3.1) erfüllt. An dieser Stelle sei nochmals darauf hingewiesen, daß bis zum heutigen Tage kein funktionaler Ansatz bekannt ist, der Gl. (3.1) im gesamten fluiden Gebiet - also unter Einschluß des kritischen Gebietes - befriedigt und damit den Wert 1 der gewichteten Standardabweichung erreicht, vgl. auch Bild 1.

Das Problem des Auffindens eines solchen Ansatzes kann in zwei getrennte Aufgabenstellungen unterteilt und damit einer wissenschaftlichen Bearbeitung zugänglich gemacht werden:

1. Aufstellen eines allgemeinen funktionalen Ansatzes. In diesen sollten alle Funktionsformen und Terme aufgenommen werden, die zur Wiedergabe des gemessenen Zusammenhangs sinnvoll erscheinen.
2. Bestimmung des bestmöglichen funktionalen Ansatzes aus dem vorliegenden allgemeinen Ansatz. Dies geschieht durch Auswahl der "geeignetsten" Terme.

Zur Bewältigung der zweiten Teilaufgabe standen in der Vergangenheit keine geeigneten Methoden zur Verfügung, vgl. Ewers [12] und Ahrendts und Baehr [16]. Aus diesem Grunde führten Versuche, den Anforderungen von Gl. (3.1) näherzukommen, in der Regel nur zu Erweiterungen bereits bekannter Gleichungsformen, hauptsächlich der BWR-Form. So entstanden sehr umfangreiche Gleichungen mit mehr als 50 Koeffizienten [47], deren einzelne Terme, d.h. die Dichte- und Temperaturexponenten, "subjektiv" festgelegt wurden.

Mit der Absicht, die Bestimmung der Terme in thermodynamischen Korrelationsgleichungen nach objektiven Kriterien vorzunehmen, entwickelte Wagner [48,49] eine neue Version einer schrittweisen Regressionsanalyse. Die Wirksamkeit der neuen Methode wurde am Beispiel der Optimierung der Form von Dampfdruckgleichungen (Probleme mit einer unabhängigen Variablen) demonstriert. Es gelang, erheblich kürzere und dennoch genauere Dampfdruckgleichungen aufzustellen, als sie bis dahin bekannt waren. Das bei der Aufstellung von Zustandsgleichungen vorliegende Optimierungsproblem (Problem mit

zwei unabhängigen Variablen und einer großen Anzahl anzupassender Parameter) stellt gegenüber Optimierungsaufgaben mit nur einer unabhängigen Variable ein erheblich komplexeres Problem dar. Die Optimierungsebene nimmt mit zunehmender Zahl der zu optimierenden Terme extreme Strukturen mit schwer zu lokalisierenden Minima an. Bei der Anwendung der Regressionsanalyse auf die Optimierung von Zustandsgleichungen ist zwar gegenüber bisher üblichen Gleichungen eine deutliche Verbesserung festzustellen, aber auch nur eine unvollkommene Optimierung zu erreichen, vgl. hierzu [50,51].

Mit dem Ziel, eine allgemein anwendbare und sehr flexible Suchstrategie zur Optimierung von empirischen Gleichungen zu schaffen, entwickelten Ewers und Wagner die evolutionäre Optimierungsmethode EOM. Dieses Verfahren ist von den Autoren in [12,52,53] bereits beschrieben und diskutiert worden. Aus Gründen der Geschlossenheit sollen jedoch im folgenden die wesentlichen Mechanismen dieses Verfahrens dargestellt werden.

6.1. Das Optimierungsproblem

Am Beispiel der Entwicklung einer Gleichungsform für den Realteil der freien Energie kann das Optimierungsproblem folgendermaßen formuliert werden:

Gegeben sei ein allgemeiner funktionaler Ansatz für den Realteil der dimensionslosen freien Energie $f^{r,allg.}/RT$, der aus reinen Polynomtermen (Funktionsform 1) und BWR-Termen (Funktionsform 2) bestehen möge ⁺:

$$\frac{f^{r,allg.}}{RT} = \sum_{l=1}^{L1} \sum_{j=1}^{J1} n_{l,j} \delta^{\alpha_l} \tau^{\beta_j} \quad (\text{Funktionsform 1})$$

$$+ \sum_{l=1}^{L2} \sum_{j=1}^{J2} n_{l,j} \delta^{\gamma_l} \tau^{\epsilon_j} e^{-\delta^2}. \quad (\text{Funktionsform 2})$$

(6.1)

Für beide Funktionsformen wird ein umfangreicher Satz von Termen definiert. Das geschieht dadurch, daß den nichtlinearen Parametern α bis ϵ nach einem Bildungsgesetz diskrete Werte zugeordnet werden, z.B. für α

$$\alpha_l = \alpha_A + (l-1) \Delta\alpha, \quad l = 1, 2, \dots, L1 \quad (6.2a)$$

⁺ Das Optimierungsverfahren ist weder auf zwei Funktionsformen noch auf zwei unabhängige Variable beschränkt.

bzw. für ϵ

$$\epsilon_j = \epsilon_A + (j-1) \Delta\epsilon, \quad j = 1, 2, \dots, J_2. \quad (6.2b)$$

Die mit dem Index A versehenen Größen bezeichnen jeweils den Anfangswert, Δ gibt die entsprechende Schrittweite an. Damit umfaßt der allgemeine Ansatz $(L1 \cdot J1 + L2 \cdot J2)$ Terme.

Aus der Vielzahl dieser Terme soll nun eine Gleichung mit I-Termen (bzw. Koeffizienten) derart ausgewählt werden, daß gilt:

Von allen möglichen Gleichungen soll die ausgewählte optimierte Gleichung bei der simultanen Anpassung die geringste gewichtete Fehlerquadratsumme aufweisen. Damit stellt der Wert der Fehlerquadratsumme das einzige Qualitätskriterium dar. Die Optimierung betrifft dabei ausschließlich die nicht-linearen Parameter α bis ϵ . Die linearen Parameter $n_{1,j}$ der optimierten Gleichung ergeben sich als eindeutige Lösungen des Normalgleichungssystems aus der Anpassung an die Meßwerte. Vor Beginn der Optimierung ist dabei die Aufteilung der Gesamtzahl der I-Terme auf die verschiedenen Funktionsformen (hier I1, I2) festzulegen.

6.2. Der Strategiealgorithmus

Im folgenden soll die grundsätzliche Funktionsweise der EOM anhand von Bild 6 erläutert werden, vgl. [53].

Die linke Seite zeigt das eigentliche Ablaufschema, rechts findet sich eine erläuternde Skizze.

Die Optimierung erfolgt nun nicht für einen einzelnen Parametervektor $\hat{\omega}_1$ (in diesen Vektoren sind die zu optimierenden nichtlinearen Parameter zusammengefaßt), sondern in Analogie zur biologischen Evolution für eine ganze "Population", nämlich für N - Parametervektoren. Jeder dieser Parametervektoren $\hat{\omega}_1$ bis $\hat{\omega}_N$ enthält also die Dichte- und Temperaturexponenten für eine Zustandsgleichung.

Zu Beginn des Verfahrens werden durch eine reine Zufallsauswahl diese N-Parametervektoren aus dem Wertevorrat des allgemeinen Ansatzes aufgefüllt, vgl. Feld ①.

Diese aufgefüllten Vektoren bilden die sogenannte Elterngeneration g. Aus

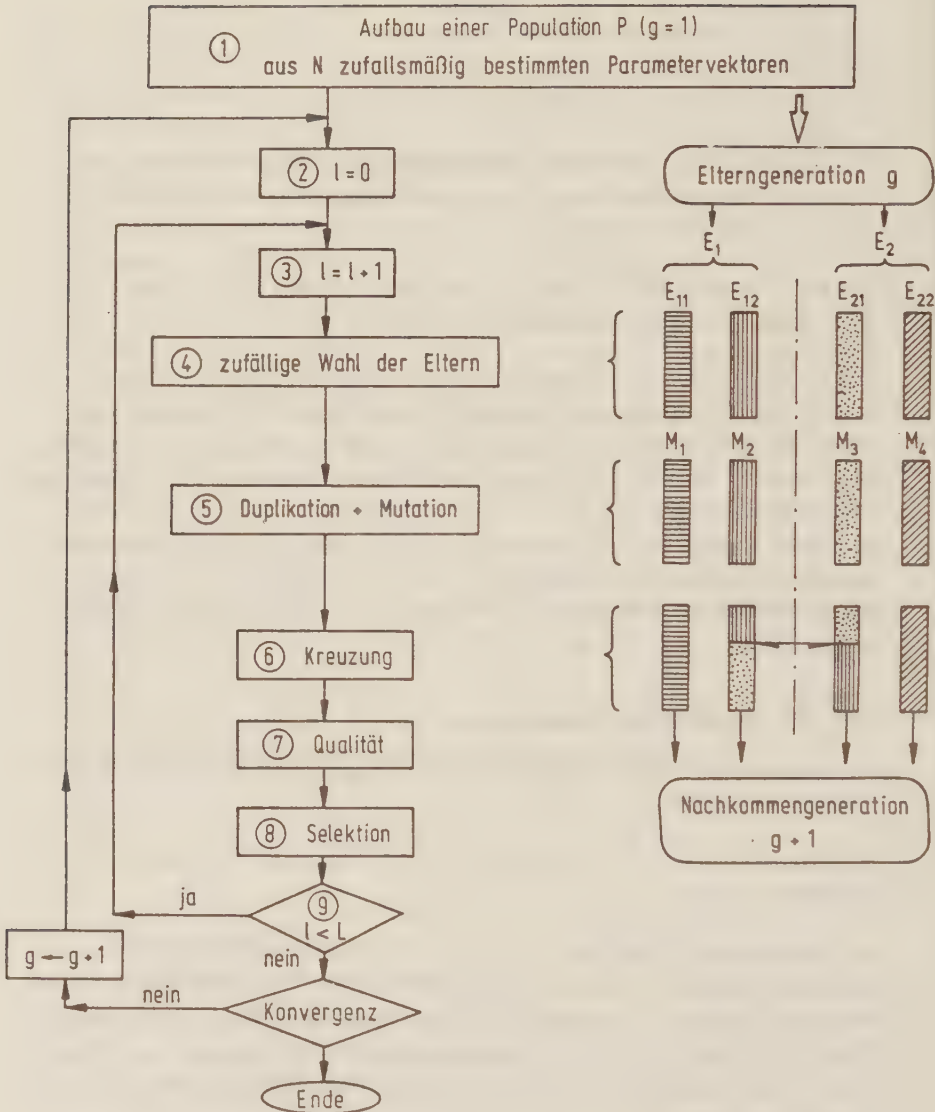


Bild 6: Ablaufschema der evolutionären Optimierungsmethode

dieser Elterngeneration wird nach genetischem Vorbild die Nachkommengeneration (g+1) erzeugt. Dieser Vorgang bildet sich für einen Zyklus im Ablaufschema in den Feldern ③ bis ⑨ ab, rechts sind die Prozesse in den Feldern ④ bis ⑥ anhand balkenartig symbolisierter Parametervektoren erläutert.

Zunächst werden aus der Elterngeneration - wiederum rein zufällig - vier Parametervektoren ausgewählt. Durch die Evolutionsmechanismen "Mutation" (Feld ⑤) und "Kreuzung" (Feld ⑥) finden nun Veränderungen in den Elementen dieser vier Elternvektoren statt, so daß schließlich aus jedem Elternvektor ein neuer Vektor, ein sog. Mutant, entsteht. Die beiden Mechanismen Mutation und Kreuzung werden im folgenden erläutert.

Bei der Mutation wird jede Komponente x_i des Parametervektors $\hat{a}$ folgender Zufallsregel unterworfen:

$$x_{m,i} = x_i + ZN_i(0, \sigma_{m,i}) \quad (6.3)$$

mit x_i : Wert der Komponente i vor der Mutation

$x_{m,i}$: Wert der Komponente i nach der Mutation

$ZN(0, \sigma_{m,i})$: Zufallszahlen einer Normalverteilung mit dem Mittelwert 0 und der Standardabweichung $\sigma_{m,i}$.

Die Stärke der Mutation, also der Wert, um den sich die i -te Komponente durch die Mutation im Mittel ändert, wird von der Größe der Standardabweichung $\sigma_{m,i}$ bestimmt; Änderungen zwischen 0 und $\sigma_{m,i}$ sind am wahrscheinlichsten. Da alle $x_{m,i}$ nur diskrete Werte annehmen dürfen gemäß

$$x_{m,i} \in [x_{o,i} + (k-1) \Delta x_i]_{k=1, K} \quad (6.4)$$

werden die erhaltenen Zufallszahlen so auf- oder abgerundet, daß Gl. (6.4) erfüllt ist.

Eine effektive Optimierung verlangt Schrittweiten, die der Topologie der Optimierungsebenen im Bereich der jeweiligen Position des Parametervektors möglichst gut angepaßt sind. Um dies zu erreichen, wird der Schrittweitenvektor $\hat{\sigma}_m$ ebenfalls einem Evolutionsprozeß unterworfen, Einzelheiten siehe Ewers [12].

Bei der Kreuzung werden zwischen zwei Mutanten $\hat{a}_{M1}$ und $\hat{a}_{M2}$ von einem belie-

big ausgewählten Parameter x_i beginnend - auch dieser wird zufallsmäßig festgelegt - alle weiteren Komponenten gegenseitig ausgetauscht. Stets sollte ihre Häufigkeit klein gegenüber der Komponentenzahl des Parametervektors sein.

Die so entstandenen Mutanten werden nun auf ihre Qualität (Feld (7)) hin untersucht. Das geschieht dadurch, daß die Zustandsgleichungen, die sich aus den Werten der Elemente dieser Mutanten ergeben, an den Datensatz angepaßt werden und ihre Standardabweichung ermittelt wird. Die zufällige Wahl der Eltern und die Erzeugung von Mutanten aus der Elterngeneration findet nun L mal statt, wobei $L \gg N$ ist. Durch die Selektion (Feld (8)) werden nur die N besten aller $4L$ erzeugten Mutanten in die Nachkommengeneration übernommen. Damit beginnt ein neuer Generationszyklus (Felder (2) - (9)) zur Erzeugung einer weiteren Nachkommengeneration. Das Verfahren endet, wenn alle Parametervektoren einer Nachkommengeneration dieselben Parameter enthalten, d.h. die zugehörigen Zustandsgleichungen dieselben Dichte- und Temperaturexponenten besitzen. Damit ist ein eindeutiges Konvergenzkriterium gegeben, die optimierte Zustandsgleichung liegt fest.

7. Die Fundamentalgleichung von Ewers

Wie bereits in Kap. 1 erwähnt und aus Bild 1 ersichtlich, besitzt die Zustandsgleichung von Ewers [12] eine insgesamt sehr gute Qualität. Bemerkenswert ist insbesondere die sehr gute Wiedergabe der p, ρ, T -Meßwerte im kritischen Gebiet. Auch die Phasengrenze wird bis sehr dicht an den kritischen Punkt erstaunlich gut erfaßt, vgl. [53].

Die aber immer noch deutliche Abweichung der Standardabweichung vom Idealwert 1 hat im wesentlichen ihre Ursache darin, daß die kalorischen Zustandsgrößen im kritischen Gebiet prinzipiell falsch wiedergegeben werden. Bild 7 zeigt dies für den mit der Gleichung von Ewers berechneten Verlauf des Realteils der isochoren Wärmekapazität c_v^x/R auf einer nahezu kritischen Isochore im Vergleich zu den Meßwerten von Goodwin und Weber [37]. Man erkennt in der Nähe der kritischen Temperatur einen steilen Abfall der berechneten isochoren Wärmekapazität, also einen physikalisch vollkommen sinnlosen Verlauf. Die Ursache für dieses falsche Verhalten soll im folgenden anhand einer kurzen Diskussion dieser Zustandsgleichung dargelegt werden.

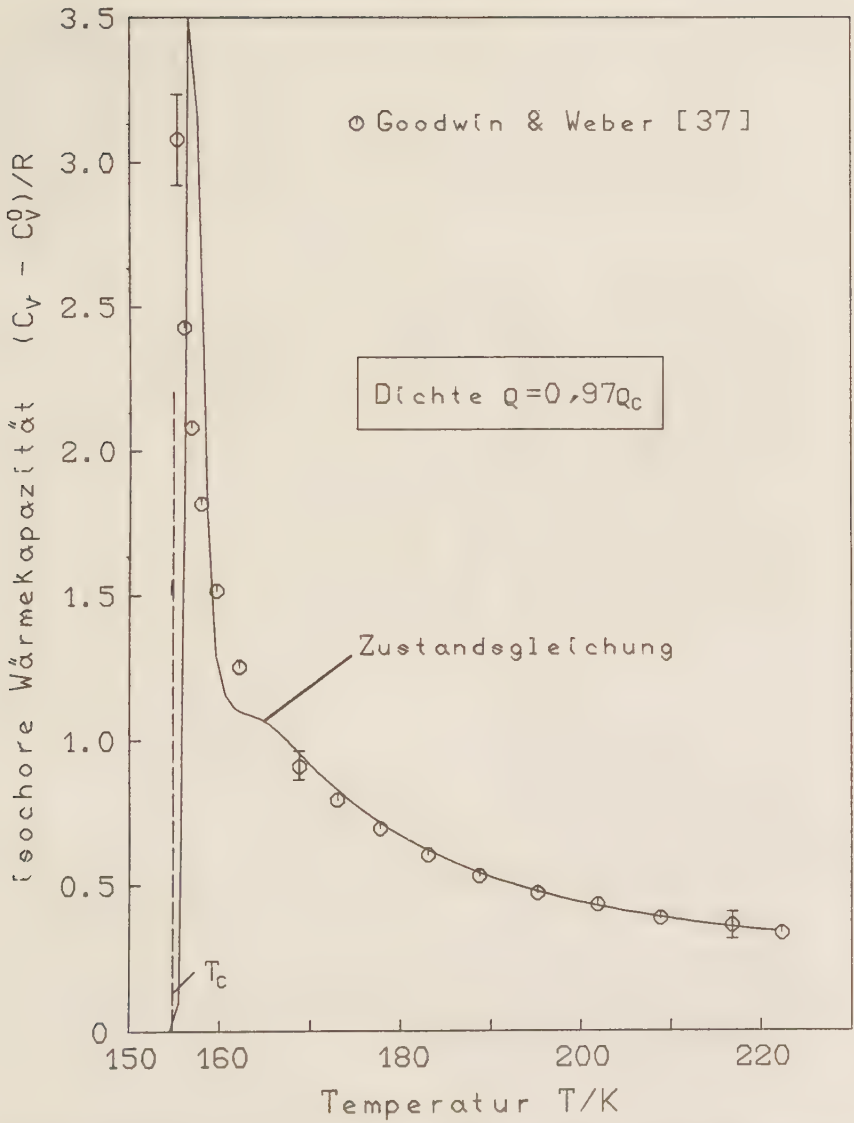


Bild 7: Gemessene und aus der Fundamentalgleichung von Ewers [12] berechnete c_v -Werte auf der Isochore $\rho = 0,97 \rho_c$.

Die Fundamentalgleichung von Ewers [12] für den Realteil der freien Energie $f^r(\delta, \tau)/RT$ hat die folgende Gestalt:

$$\phi^r = \frac{f^r}{RT} = \sum_{i=1}^{12} a_i \delta^{r_i} \tau^{s_i} + \sum_{i=13}^{28} a_i \delta^{r_i} \tau^{s_i} e^{-\delta^2} + \sum_{i=29}^{31} a_i e^{-r_i \Delta \delta^2 - s_i \Delta \tau^2}$$

(7.1)

mit

i	r _i	s _i	i	r _i	s _i	i	r _i	s _i
1	1	0	13	1	2	29	12	7 000
2	1	1	14	1	3	30	16	1 000
3	1	1,5	15	1	6	31	20	8 000
4	1	2	16	2	5			
5	2	0,5	17	2	5,5			
6	2	3,5	18	2	6			
7	3	0	19	3	6			
8	4	1	20	3	6,5			
9	5	1	21	4	4,5			
10	5	2	22	4	6,5			
11	6	-0,5	23	5	3,5			
12	7	1,5	24	5	6,5			
			25	8	2,5			
			26	10	5			
			27	11	2			
			28	12	2			

und

$$\Delta \delta = (\delta - 1)/\delta$$

$$\Delta \tau = (\tau - 1)/\tau .$$

Unter jeder Funktionsform sind die zugehörigen Dichte- und Temperaturexponenten r_i und s_i aufgelistet.

Die ersten 28 Terme der Gleichung stellen eine erweiterte BWR-Gleichung dar. Im Gegensatz zu bisherigen Gleichungen dieser Art treten hier auch nichtganzzahlige Temperaturexponenten auf.

Bei den letzten drei Termen handelt es sich um speziell im kritischen Gebiet wirksame Exponentialfunktionen in Form von Gauß'schen Glockenkurven bezüglich p und T . Diese Funktionsform bewirkt die sehr gute Wiedergabe der p, ρ, T -Werte einschließlich der Sättigungsdichten im kritischen Gebiet. Auf der anderen Seite sind es aber gerade diese Terme, die für den unsinnigen c_v -Verlauf und auch für den ebenso falschen Verlauf aller anderen

kalorischen Zustandsgrößen verantwortlich sind. Diese Behauptung soll im folgenden begründet werden.

Die Darstellung aller kalorischen Zustandsgrößen erfordert Temperaturableitungen der freien Energie. So ist beispielsweise der Zusammenhang zwischen der freien Energie und der isochoren Wärmekapazität gegeben durch

$$c_V/R = -\tau^2 \Phi_{\tau\tau}, \text{ vgl. Gl. (2.15).}$$

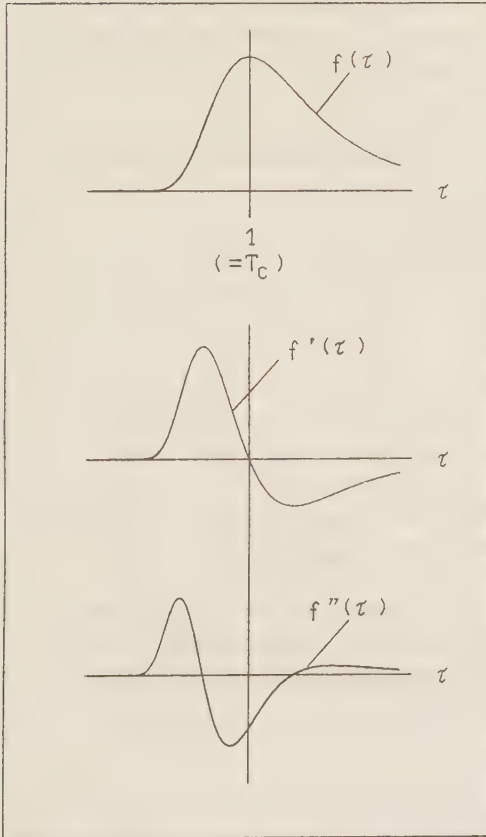


Bild 8: Prinzipieller Verlauf der Funktion $f(\tau) = e^{-s_1 \Delta \tau^2}$ sowie ihrer 1. und 2. Ableitung bez. τ .

Bild 8 zeigt den prinzipiellen Verlauf des temperaturabhängigen Anteils der verwendeten Exponentialfunktion, also $\exp(-s_1 \Delta \tau^2)$, und ihrer Ableitungen.

Der unsymmetrische Verlauf bez. τ ergibt sich aus der Normierung $\Delta \tau = 1 - 1/\tau$.

Die Werte der Temperaturexponenten in den drei Termen der Exponentialfunktion sind relativ hoch. Das bedeutet aber, daß die Funktion nur in einem sehr engen Bereich um $\tau = 1$ deutlich von Null verschiedene Werte annimmt. Das starke Anwachsen und Abfallen der Exponentialfunktion in einem schmalen Bereich führt zu Wendepunkten mit sehr steilen Tangenten. Diese zeigen sich in stark ausgeprägten Extrema der ersten und sehr steilen Nulldurchgängen der zweiten Ableitung. Dieser Ver-

lauf der zweiten Ableitung wird dann entsprechend in der c_v -Wiedergabe sichtbar.

Aus der Diskussion der Fundamentalgleichung von Ewers lassen sich unter Berücksichtigung ihrer Entwicklungsstrategie folgende Aussagen ableiten: Mit Hilfe eines gegenüber der erweiterten BWR-Gleichung neuen funktionalen Ansatzes mit den "Gauß'schen Glockenkurven" in Verbindung mit einer wirksamen Optimierungsmethode ist es Ewers gelungen, eine deutlich verbesserte Form einer Fundamentalgleichung aufzustellen. Der Nachteil dieser Funktionsform ist die strukturbedingte unkorrekte Wiedergabe der kalorischen Zustandsgrößen in unmittelbarer Nähe des kritischen Punktes.

Dieser Mangel kann nur mit einer geeigneten neuen Funktionsform behoben werden. Mit dieser Problematik setzt sich das nächste Kapitel auseinander.

8. Eine neue Funktionsform für die Fundamentalgleichung der freien Energie

In diesem Kapitel sollen die grundsätzlichen Überlegungen zum Auffinden eines geeigneten funktionalen Ansatzes für eine Fundamentalgleichung beschrieben und die gewählten neue Funktionsform vorgestellt werden.

8.1. Grundsätzliche Überlegungen zum Auffinden geeigneter funktionaler Ansätze in empirischen Zustandsgleichungen

Ausgangspunkt dieser Überlegungen ist eine Analyse der Eigenschaften bekannter Zustandsgleichungen. Viele dieser Gleichungen zeigen im kritischen und erweiterten kritischen Gebiet folgendes in den Bildern 9 und 10 dargestellte Verhalten ⁺.

⁺ Die Gleichung von Ewers zeigt ein anderes Fehlverhalten.

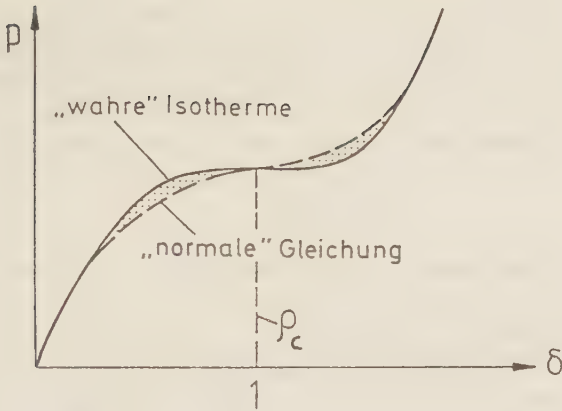


Bild 9: Das qualitative Verhalten von Zustandsgleichungen im erweiterten kritischen Gebiet $T_c \leq T \leq 1,15 T_c$ bezüglich der thermischen Zustandsgrößen

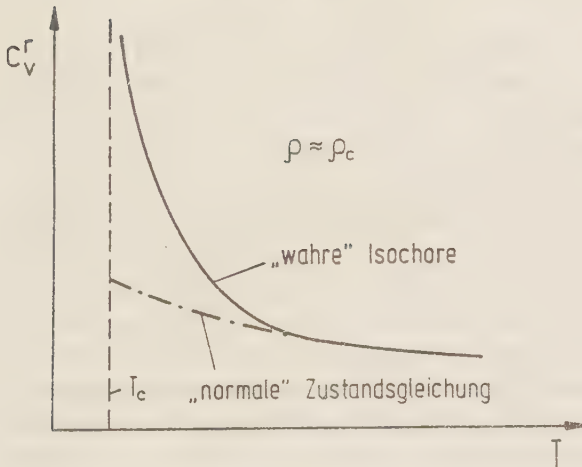


Bild 10: Das qualitative Verhalten von Zustandsgleichungen im erweiterten kritischen Gebiet bezüglich der kalorischen Zustandsgrößen am Beispiel von c_v

Bild 9 zeigt ein p, ρ -Diagramm, in das als voll ausgezeichnete Linie schematisch der "wahre" Verlauf einer Isotherme für Temperaturen zwischen der kritischen und etwa 15 % darüber eingezeichnet ist. Diese Zustandsgleichungen können dem in der Umgebung von ρ_c sehr flachen Verlauf der Isothermen nicht folgen und brechen systematisch in der gestrichelt eingezeichneten Weise aus. Der Druck wird in einem gewissen Dichtebereich für $\rho < \rho_c$ zu niedrig und für $\rho > \rho_c$ zu hoch wiedergegeben.

Bild 10 zeigt ein c_v, T -Diagramm, in das ebenfalls als voll ausgezeichnete Linie schematisch der "wahre" Verlauf von c_v auf einer Isochore $\rho \approx \rho_c$ für denselben Temperaturbereich, nämlich für das Intervall $T_c \leq T \leq 1,15 T_c$ eingezeichnet ist. Die strichpunktierte Linie zeigt auch hier den viel zu flachen Verlauf der "normalen" Zustandsgleichungen in diesem Temperaturbereich, die dem sehr steilen Anstieg von c_v nicht folgen können.

Außerhalb des erweiterten kritischen Gebietes ($0,6\rho_c \leq \rho \leq 1,4\rho_c$; $0,95 T_c \leq T \leq 1,15 T_c$) sind zwischen Meßwerten und aus entsprechend genauen Zustandsgleichungen berechneten Werten keine systematischen Abweichungen festzustellen.

Die Aufgabe bei der Verbesserung von Zustandsgleichungen besteht also darin, die systematischen Abweichungen im erweiterten kritischen Gebiet zu beseitigen oder zumindest dafür zu sorgen, daß diese innerhalb der experimentellen Meßunsicherheit bleiben. Dies wird nicht vollständig möglich sein, da aufgrund des nichtanalytischen Charakters der Zustandsfläche im kritischen Punkt, vgl. Levelt Sengers [54], eine analytische Gleichung in dessen aller nächster Umgebung notwendig versagen muß. Allerdings muß es prinzipiell möglich sein, den Fehler der Zustandsgleichungen auf einen äußerst engen Bereich um den kritischen Punkt zu begrenzen. Eine Erhöhung der Koeffizientenanzahl bei gleicher Funktionsform, z.B. der BWR-Form, führt dabei zu keinem nennenswerten Erfolg. Eine deutliche Verbesserung kann ausschließlich durch das Einbringen neuer funktionaler Formen in eine Zustandsgleichung erfolgen.

Wie bereits in Kap. 6 erwähnt, läßt sich die Strategie des Auffindens geeigneter Funktionsformen in empirischen Zustandsgleichungen sinnvollerweise in folgende Punkte aufteilen:

1. Auswahl einer geeignet erscheinenden Funktionsform. Die Wahl einer neuen

Funktion sollte nach Modellvorstellungen über ihre beabsichtigte Wirkung in der Zustandsgleichung erfolgen. Die zu untersuchende Funktion darf bekannte thermodynamische Randbedingungen nicht verletzen, wie z.B.

$$\lim_{\rho \rightarrow 0} \frac{p}{\rho RT} = 1 \quad (\text{Zustandsgleichung des idealen Gases})$$

oder auch

$$\lim_{T \rightarrow \infty} (\partial^2 p / \partial T^2)_\rho = 0 \quad (\text{verschwindende Isochorenkrümmung bei sehr hohen Temperaturen}).$$

Weiterhin sollten insbesondere die Ableitungen der Funktion im kritischen Gebiet "vernünftig" verlaufen.

2. Überprüfung, ob bzw. inwieweit diese Funktionsform tatsächlich die beabsichtigte Wirkung hat und die an sie gestellten Anforderungen erfüllt. Dieser Schritt wird unter Einsatz der EOM durchgeführt.
3. Diskussion der Ergebnisse der Schritte 1 und 2. Durch Analyse und Interpretation der Resultate der vorangegangenen Schritte können Erkenntnisse gewonnen und Schlußfolgerungen im Hinblick auf weitere zu untersuchende Funktionsformen gezogen werden.

8.2. Die neue Dichtefunktion

Wie aus den Bildern 9 und 10 ersichtlich ist, bestehen bei den bisher bekannten analytischen Zustandsgleichungen Mängel im erweiterten kritischen Gebiet sowohl bezüglich der Wiedergabe der thermischen als auch der kalorischen Zustandsgrößen.

Da der Druck mit der Fundamentalgleichung der freien Energie f über eine Dichteableitung verknüpft ist, und die Berechnung der c_v -Werte über Temperaturableitungen erfolgt, muß demnach eine verbesserte Zustandsgleichung sowohl eine veränderte Dichte- als auch eine veränderte Temperaturstruktur besitzen. In diesem Abschnitt werden die Überlegungen beschrieben, die zu der neuen Dichtefunktion geführt haben.

Zur Korrektur des anhand von Bild 9 beschriebenen Fehlverhaltens benötigt man eine Funktion, die gerade einen solchen gepunkteten Streifen erzeugt. Dazu wurde die Korrekturfunktion

$$(e^{-\delta^4} - e^{-\delta^2})$$

gewählt, die in Bild 11 abgebildet ist.

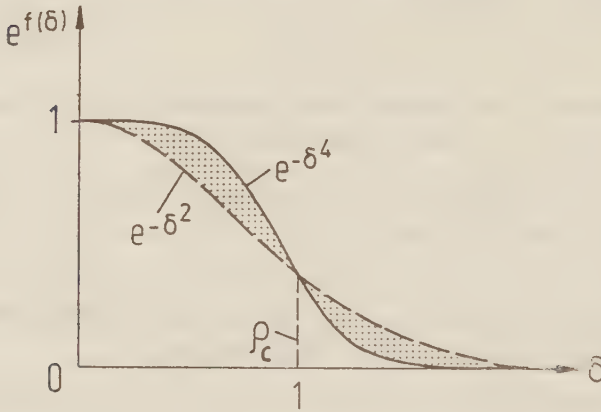


Bild 11: Der Verlauf der Funktionen $\exp(-\delta^2)$ und $\exp(-\delta^4)$ und ihre Differenz (gepunktet)

Die Differenz dieser beiden Exponentialfunktionen liefert qualitativ gerade einen solchen Streifen. Zur Erhöhung der Flexibilität und zur Dämpfung der nicht erwünschten Beiträge an den Rändern wird diese Korrekturfunktion mit einem Dichtepolynom $\text{Pol}(\delta)$ multipliziert, so daß sich nachstehender Ausdruck für die neue Dichtefunktion ergibt:

$$\Delta f(\delta) = (e^{-\delta^4} - e^{-\delta^2}) \cdot \text{Pol}(\delta). \quad (8.1)$$

Gl. (8.1) beschreibt die Korrekturfunktion bereits in der Δf -Darstellung, obwohl diese Gleichungsform aus einer Betrachtung des p, ρ -Diagramms gewonnen wurde. Der Zusammenhang zwischen f und p , vgl. Gl. (2.10), wird über eine Integration hergestellt. Bei der hier gewählten Funktionsform ändert aber eine Integration nichts an ihrer Struktur, so daß der Übergang von Δp auf Δf zulässig ist.

8.3. Die Temperaturfunktion

Ausgangspunkt für Überlegungen zur veränderten Temperaturfunktion bildet

Bild 10, aus dem das bisher nicht gelöste Problem der korrekten Erfassung der isochoren Wärmekapazität c_v im erweiterten kritischen Gebiet, nämlich die Wiedergabe des scharfen Anstiegs von c_v einige Kelvin vor der kritischen Temperatur T_c , deutlich wird.

Es wird also zur Korrektur eine Temperaturfunktion $f(\tau)$ benötigt, deren zweite Ableitung im Bereich von $\tau = 0,85$ bis $\tau = 1$ stark ansteigt, vgl. Gl. (2.15). Für kleinere τ , d.h. für höhere Temperaturen T hingegen sollte der Beitrag von $f''(\tau)$ vernachlässigbar sein.

Behält man bezüglich τ die Funktionsstruktur eines Polynoms der allgemeinen Form

$$\text{Pol}(\tau) = \sum_i n_i \tau^{\eta_i}$$

bei - was aus Gründen des einfachen numerischen Umgangs durchaus wünschenswert erscheint -, so kann die Anforderung an ein starkes Anwachsen der zweiten Ableitung in diesem Temperaturbereich nur dann erfüllt werden, wenn die Temperaturexponenten gegenüber bisher bekannten Zustandsgleichungen deutlich größere Werte annehmen⁺. Der Wert der dritten Ableitung, die ja ein Maß für die Fähigkeit der Funktion ist, dem steilen Anstieg von c_v

⁺ An dieser Stelle könnte die Frage auftauchen, warum z.B. nicht auch bei erweiterten BWR-Gleichungen das Niveau der Temperaturexponenten angehoben worden ist, um eine bessere c_v -Wiedergabe zu erreichen. Testrechnungen hierzu haben ergeben, daß dies zu einer insgesamt schlechteren Zustandsbeschreibung führt, ohne daß die c_v -Wiedergabe merklich verbessert wird. Die Funktionsformen $\text{Pol}(\delta, \tau)$ und auch $\text{Pol}(\delta, \tau) \exp(-\delta^2)$ sind demnach nicht geeignet, höhere Temperaturexponenten in sinnvoller Weise "aufzunehmen". Der Grund hierfür liegt im zu großen Wirkungsbereich der beiden Dichtefunktionen $\text{Pol}(\delta)$ und $\text{Pol}(\delta) \exp(-\delta^2)$. Hohe Werte der Exponenten im Temperaturpolynom $\text{Pol}(\tau)$ können nur dann sinnvoll in Zustandsgleichungen integriert werden, wenn ihre Wirkung durch die zugehörige Dichtefunktion auf einen relativ engen Bereich um ρ_c beschränkt bleibt. Diese Beschränkung wird aber gerade durch die Dichtefunktion $\text{Pol}(\delta) \exp(-\delta^4)$ erreicht.

zu folgen, wird im wesentlichen von der Größe der Temperaturexponenten η_i gemäß

$$f'''(\tau) = \sum_i \eta_i \eta_i (\eta_i - 1) \cdot (\eta_i - 2) \tau^{\eta_i-3} \quad (8.2)$$

bestimmt.

Das Niveau des Wertebereiches der Temperaturexponenten η_i kann allerdings nicht beliebig hoch festgelegt werden. Zu große Werte von η_i würden bei stark unterkritischen Temperaturen zu sehr großen unerwünschten Beiträgen und damit insgesamt zu einer schlechten Beschreibung der Zustandsfläche führen. Zu kleine Werte von η_i hingegen bereiten zwar bei tiefen Temperaturen keine Probleme, können allerdings auch die c_v -Wiedergabe nur ungenügend verbessern. Somit ist auch die Wahl des geeignetsten Wertebereiches für η_i ein Optimierungsproblem.

8.4. Der allgemeine funktionale Ansatz

Aus den Überlegungen von Abschnitt 8.1 - 8.3 folgt, daß die vorgeschlagene neue Korrekturfunktion grundsätzlich in jede empirische Zustandsgleichung eingearbeitet werden kann. Da sich Gleichungen vom BWR-Typ als geeignet zur Beschreibung des fluiden Zustandsgebietes mit Ausnahme des erweiterten kritischen Gebietes erwiesen haben und zudem sehr verbreitet sind, wurde diese Gleichungsform als "Referenzfunktion" gewählt. Damit ergibt sich folgender allgemeiner Ansatz für den Realteil der dimensionslosen freien Energie:

$$\frac{f^{r,allg}}{RT} = \frac{f^{r,allg.,BWR}}{RT} + \frac{\Delta f^{r,allg}}{RT} \quad (8.3)$$

$$= \text{Pol}(\delta, \tau) + e^{-\delta^2} \text{Pol}(\delta, \tau) + [e^{-\delta^4} - e^{-\delta^2}] \text{Pol}(\delta, \tau) \quad (8.3a)$$

oder zusammengefaßt

$$\frac{f^{r,allg}}{RT} = \text{Pol}(\delta, \tau) + e^{-\delta^2} \text{Pol}(\delta, \tau) + e^{-\delta^4} \text{Pol}(\delta, \tau) . \quad (8.3b)$$

Einsetzen der Funktionsform $\text{Pol}(\delta, \tau)$ liefert schließlich:

$$\frac{f^{r,allg}}{RT} = \sum_{l=1}^{L1} \sum_{j=1}^{J1} n_{l,j} \delta^{\alpha_{lj}} \tau^{\beta_{lj}} + e^{-\delta^2} \sum_{l=1}^{L2} \sum_{j=1}^{J2} n_{l,j} \delta^{\gamma_{lj}} \tau^{\epsilon_{lj}}$$

$$+ e^{-\delta^4} \sum_{l=1}^{L3} \sum_{j=1}^{J3} \delta^{\zeta_l} \tau^{\eta_j}, \quad (8.3d)$$

wobei die Terme der Form $\exp(-\delta^4) \delta^{\zeta_l} \tau^{\eta_j}$ im folgenden als E4-Terme bezeichnet werden.

Der Wertebereich und die Schrittweiten für die Exponenten α bis ϵ sind aus früheren Erfahrungen, vgl. [12], bekannt. Für ζ und η mußten diese Daten erst aus einer Vielzahl von Testrechnungen ermittelt werden. Insbesondere muß gewährleistet sein, daß Bereichserweiterungen der Terme im allgemeinen Ansatz keine optimierten Zustandsgleichungen mit besserer Qualität liefern. Für die einzelnen Exponenten in Gl. (8.3 d) wurden schließlich die folgenden Werte gewählt:

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= 1 + (l - 1) \cdot 1 & l &= 1, 2, \dots, 9 \\ \beta_j &= -0,5 + (j - 1) \cdot 0,5 & j &= 1, 2, \dots, 14 \\ \gamma_l &= 0 + (l - 1) \cdot 1 & l &= 1, 2, \dots, 11 \\ \epsilon_j &= 2 + (j - 1) \cdot 0,5 & j &= 1, 2, \dots, 14 \\ \zeta_l &= 2 + (l - 1) \cdot 1 & l &= 1, 2, 3 \\ \eta_j &= 1 + (j - 1) \cdot 1 & j &= 1, 2, \dots, 14 \end{aligned} \quad (8.4)$$

Der allgemeine Ansatz umfaßt damit 336 Terme.

9. Die optimierte Zustandsgleichung

Zur Ermittlung der endgültigen Zustandsgleichung wurde die evolutionäre Optimierungsmethode EOM auf den im vorherigen Abschnitt diskutierten umfassenden Ansatz mit 336 Termen angewendet. Dazu mußte die Gleichungslänge (Anzahl der Terme der Gleichung) und die Aufteilung der Terme auf die drei Funktionsformen vorgegeben werden. Aus den dazu durchgeführten Testrechnungen lassen sich folgende Aussagen gewinnen:

1. Zur Erfüllung der gestellten extremen Genauigkeitsanforderungen muß die Gleichung mindestens 32^+ Terme enthalten.

⁺ Eine nur anhand von p, ρ, T - und Sättigungsdaten durchgeführte Optimierung erfordert für Sauerstoff etwa fünf Koeffizienten weniger.

2. Bei 32 Termen ist folgende Aufteilung auf die drei Funktionsformen optimal:

13 Polynomterme

11 E2-Terme

8 E4-Terme.

Bei der vorgegebenen Anzahl der Terme und ihrer Aufteilung liefert die EOM die im folgenden vorgestellte neue Fundamentalgleichung für den Realteil der dimensionslosen freien Energie:

$$\phi^r = \frac{f^r}{RT} = \sum_{i=1}^{13} n_i \delta^{r_i} \tau^{s_i} + \sum_{i=14}^{24} n_i \delta^{r_i} \tau^{s_i} e^{-\delta^2} + \sum_{i=25}^{32} n_i \delta^{r_i} \tau^{s_i} e^{-\delta^4} \quad (9.1)$$

mit

i	r _i	s _i	i	r _i	s _i	i	r _i	s _i
1	1	0	14	1	5	25	2	22
2	1	1,5	15	1	6	26	3	11
3	1	2,5	16	2	3,5	27	3	18
4	2	-0,5	17	2	5,5	28	4	11
5	2	1,5	18	3	3	29	4	23
6	2	2,0	19	3	7	30	5	17
7	3	0	20	5	6	31	5	18
8	3	1	21	6	8,5	32	5	23
9	3	2,5	22	7	4			
10	6	0	23	8	6,5			
11	7	2	24	10	5,5			
12	7	5						
13	8	2						

und $T_C = 154,581 \text{ K}$, $\rho_C = 13,63 \text{ mol/dm}^3$.⁺

Die Koeffizienten in Tabelle 9 ergeben sich aus der anschließenden direkten Anpassung unter Einschluß der Schallgeschwindigkeitsmeßwerte von van Itterbeek und van Paemel [42], vgl. Abschn. 4.4.

⁺ Es wird darauf hingewiesen, daß die als Normierungsparameter benutzten Werte für T_C und ρ_C den experimentell ermittelten Werten am kritischen Punkt entsprechen, vgl. Tabelle 7. Die aus Gl. (9.1) berechenbaren Werte für den kritischen Punkt unterscheiden sich geringfügig von diesen Werten, vgl. Gl. (10.2).

Tabelle 9: Die Koeffizienten n_i der Gl. (9.1)

i	n_i
1	0,3983768749
2	-0,1846157454 $\cdot 10^1$
3	0,4183473197
4	0,2370620711 $\cdot 10^{-1}$
5	0,9771730573 $\cdot 10^{-1}$
6	0,3017891294 $\cdot 10^{-1}$
7	0,2273353212 $\cdot 10^{-1}$
8	0,1357254086 $\cdot 10^{-1}$
9	-0,4052698943 $\cdot 10^{-1}$
10	0,5454628515 $\cdot 10^{-3}$
11	0,5113182277 $\cdot 10^{-3}$
12	0,2953455883 $\cdot 10^{-6}$
13	-0,8687645072 $\cdot 10^{-4}$
14	-0,2127082589
15	0,8735941958 $\cdot 10^{-1}$
16	0,1275509190

i	n_i
17	-0,9067701064 $\cdot 10^{-1}$
18	-0,3540084206 $\cdot 10^{-1}$
19	-0,3623278059 $\cdot 10^{-1}$
20	0,1327699290 $\cdot 10^{-1}$
21	-0,3254111865 $\cdot 10^{-3}$
22	-0,8313582932 $\cdot 10^{-2}$
23	0,2124570559 $\cdot 10^{-2}$
24	-0,8325206232 $\cdot 10^{-3}$
25	-0,2626173276 $\cdot 10^{-4}$
26	0,2599581482 $\cdot 10^{-2}$
27	0,9984649663 $\cdot 10^{-2}$
28	0,2199923153 $\cdot 10^{-2}$
29	-0,2591350486 $\cdot 10^{-1}$
30	-0,1259630848
31	0,1478355637
32	-0,1011251078 $\cdot 10^{-1}$

Die Optimierung dieser Gleichung und die Bestimmung ihrer Koeffizienten erfolgten anhand des ausgewählten Datensatzes, vgl. Kap. 4. Damit ist Gl. (9.1) im gesamten fluiden Zustandsbereich einschließlich des Naßdampfgebietes gültig und zwar für Temperaturen bis 300 K, Drücke bis 818 bar, Dichten bis zur dreifachen kritischen Dichte ($\approx$ Dichte auf der Erstarrungslinie) und außerdem in der Umgebung der Idealkurve $z = 1$ bis zur Boyletemperatur $T_B \approx 406$ K.

Aus der von Wagner, Ewers und Schmidt [55] entwickelten Gleichung für die isobare Wärmekapazität von Sauerstoff im Zustand des idealen Gases ergibt sich folgender Ausdruck für den Idealanteil der freien Energie

$$\frac{f^0}{RT} = n_1^0 \tau^{-2} + n_2^0 + n_3^0 \tau + n_4^0 \tau^{1,5} + n_5^0 \ln \tau + n_6^0 \ln (1 - \exp (n_8^0 \tau)) + n_7^0 \ln (\exp (n_9^0 \tau + 2/3)) + \ln \frac{\delta}{\delta_0} . \quad (9.2)$$

Mit den in Tabelle 10 aufgelisteten Koeffizienten gilt diese Gleichung im Temperaturbereich von 30 K bis 3 000 K, wobei folgende Bezugzzustände gewählt worden sind:

$$\begin{aligned} \text{Enthalpie } h_0^0(T_0) &= 0 \\ \text{Entropie } s_0^0(T_0, p_0) &= 0 \end{aligned} \quad \text{für } \left\{ \begin{array}{l} T_0 = 298,15 \text{ K} \\ p_0 = 1,01325 \text{ bar.} \end{array} \right.$$

Tabelle 10: Die Koeffizienten n_i^0 der Gl. (9.2)

$n_1^0 = - 0,659840 \cdot 10^{-4}$	$n_6^0 = 0,101289 \cdot 10^1$
$n_2^0 = 0,480506 \cdot 10^1$	$n_7^0 = - 0,948973$
$n_3^0 = 0,643466 \cdot 10^2$	$n_8^0 = - 0,145070 \cdot 10^2$
$n_4^0 = - 0,740546 \cdot 10^{-3}$	$n_9^0 = 0,749296 \cdot 10^2$
$n_5^0 = 0,350043 \cdot 10^1$	

10. Diskussion der neuen Fundamentalgleichung

Die neue Fundamentalgleichung für Sauerstoff Gl. (9.1) und (9.2) wird im folgenden anhand der vorliegenden Meßwerte überprüft und diskutiert.

Global kann die Güte dieser Zustandsgleichung sehr gut durch Bild 12 deutlich gemacht werden. Dieses Bild entspricht im wesentlichen Bild 1, allerdings ist hier zusätzlich die Lage der neuen Fundamentalgleichung eingetragen worden. Auf die gestrichelte Linie wird im nächsten Kapitel eingegangen.

Man erkennt, daß die neue Gleichung fast den Idealwert 1 der Standardabweichung erreicht hat. Gegenüber der 32-Koeffizientengleichung von Jacobsen [9] konnte der Abstand zu dem Idealwert 1 etwa um den Faktor 5 verringert werden, und auch gegenüber der von Ewers [12] vorgeschlagenen Formulierung ist eine deutliche Verbesserung von mehr als 100 % festzustellen.

Über den Qualitätsmaßstab Varianz liefert Bild 12 lediglich eine Aussage über die Güte der Gesamtanpassung. Eine detailliertere Betrachtung der neuen Gleichung wird in den nächsten Abschnitten vorgenommen.

10.1. Vergleich mit p, ρ, T -Meßwerten im homogenen Gebiet

In Bild 13 a - e sind für sämtliche ausgewählten p, ρ, T -Meßwerte die relativen Dichteabweichungen zu der neuen Fundamentalgleichung isothermenweise aufgetragen. Dabei erfolgte diese Auftragung aus Gründen der Übersichtlichkeit für Temperaturen bis 142 K über dem Druck, für höhere Temperaturen über der Dichte.

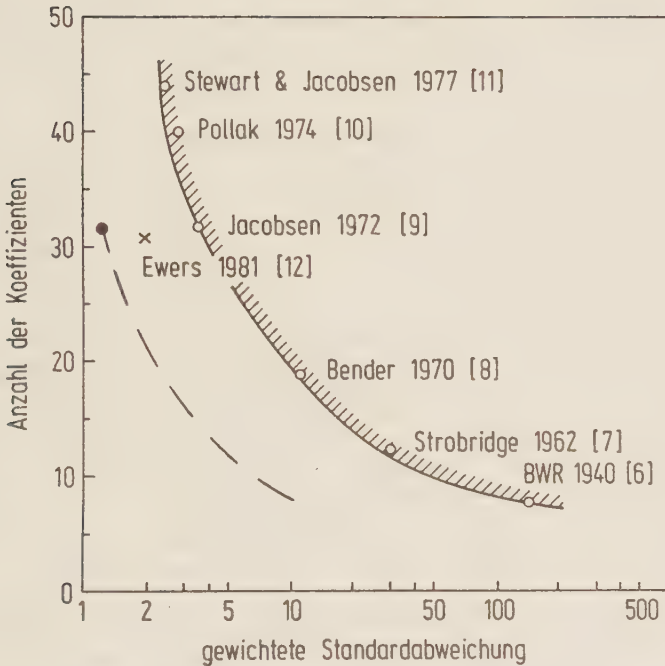


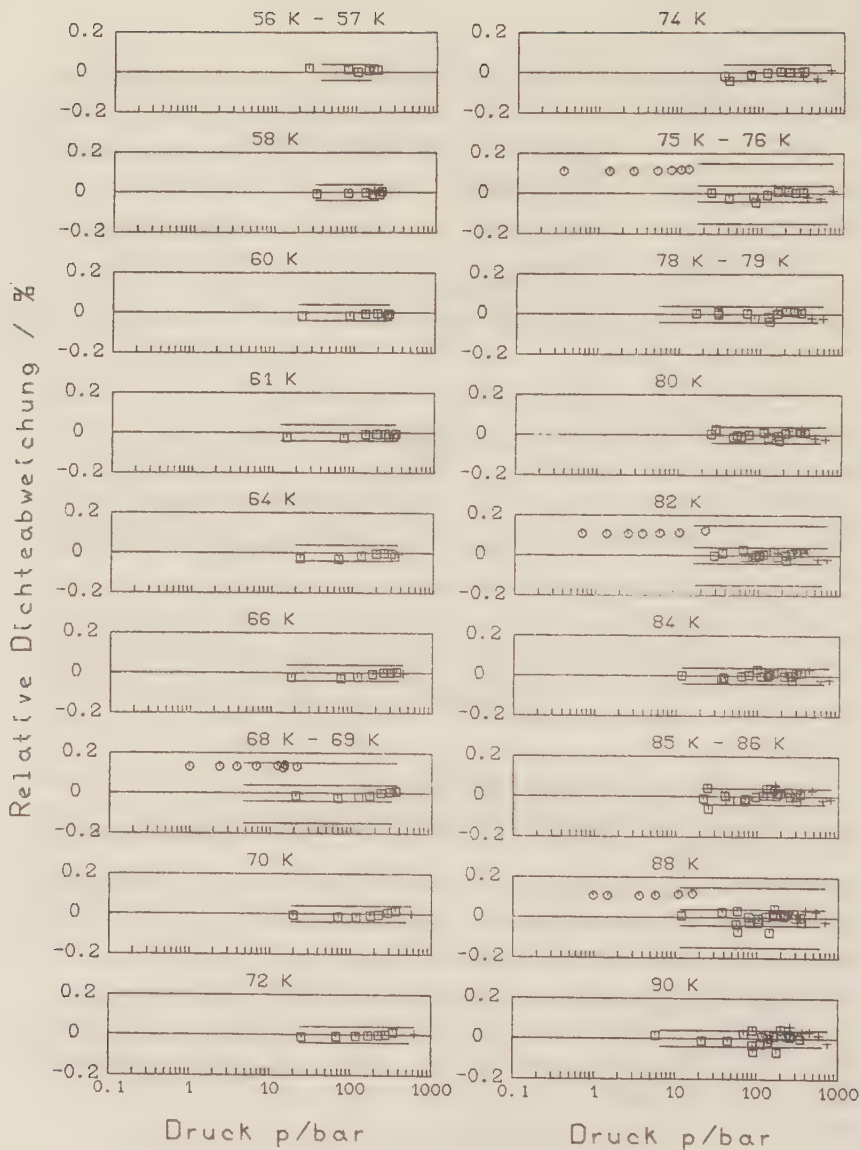
Bild 12: Ergebnis der Optimierung,

● Lage der neuen Zustandsgleichung (9.1)

Für die Meßreihen der Autoren Weber [21,22] und Pentermann und Wagner [23] sind außerdem die Gesamtmeßunsicherheiten der Dichte $3\sigma_{\rho, \text{total}}$ als Abweichung von der Zustandsgleichung in Form von Linien eingetragen. Die Werte von $3\sigma_{\rho, \text{total}}$ wurden nach dem Gesetz der Fehlerfortpflanzung aus den Standardabweichungen der Einzelmeßfehler $\sigma_p, \sigma_\rho, \sigma_T$ berechnet, vgl. Tabelle 3. Eine Wiedergabe der Meßwerte innerhalb der Meßgenauigkeit erfordert, daß die Meßwerte innerhalb der entsprechenden 3σ -Linien liegen. Dabei sind die "inneren" Linien den Daten von Weber zuzuordnen.

Aus Bild 13 a - e ist ersichtlich, daß nahezu alle p, ρ, T -Meßwerte innerhalb dieser Linien und somit innerhalb der Streuung der Meßwerte wiedergegeben werden.⁺ Diese Aussage ist insbesondere auch für das kritische und

⁺ Im Temperaturbereich $90 \text{ K} < T < 100 \text{ K}$ liegen einige Meßwerte zwar außerhalb dieser $3\sigma_{\rho, \text{total}}$ -Linien. Allerdings ist hier offensichtlich der Wert für

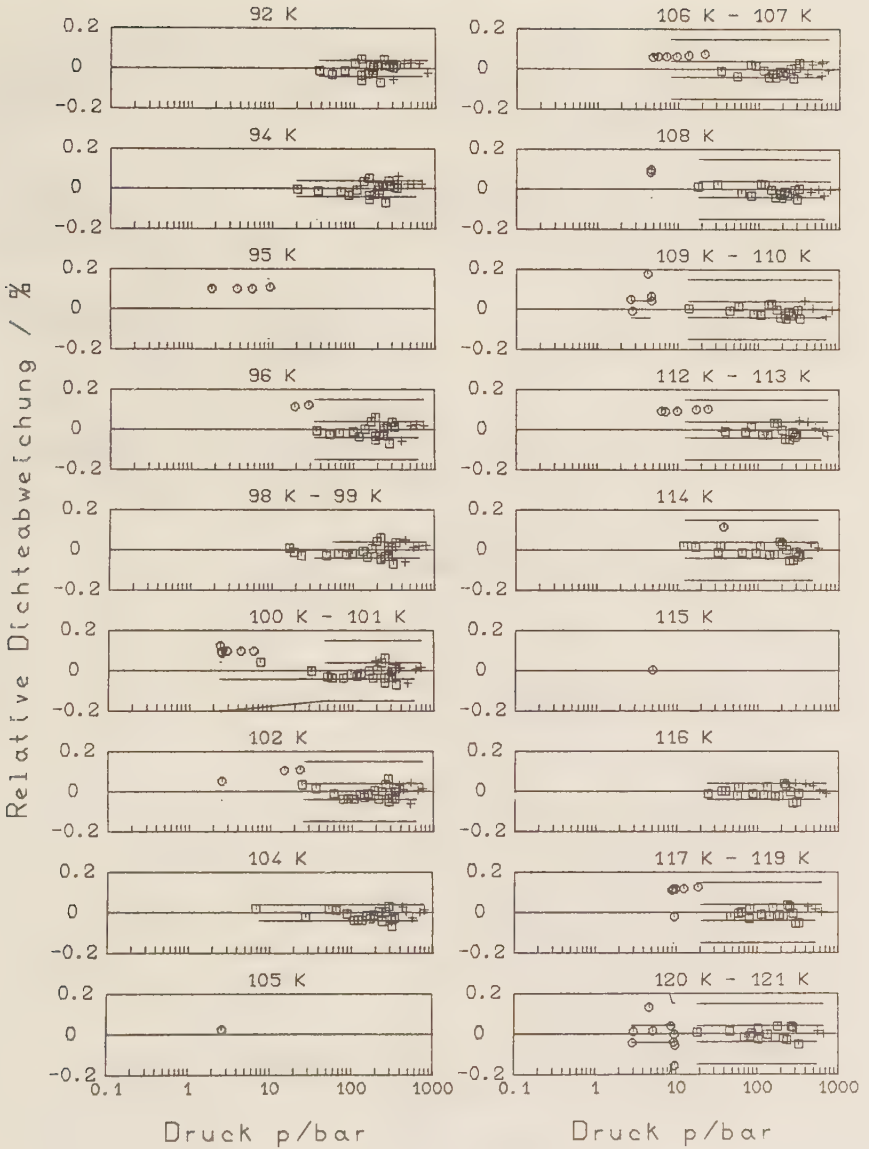


+ Weber '70 [21]

○ Pent. & Wagner [23]

□ Weber '77 [22]

Bild 13a: Rel. Abweichungen $(\rho_m - \rho_{Gl.(9.1)})/\rho_m$ für die ausgewählten p, ρ, T -Meßwerte. Die Linien geben die 3 $\sigma_{\rho, ges}$ -Bereiche an. (innen: Weber [21,22], außen: Pentermann und Wagner [23])

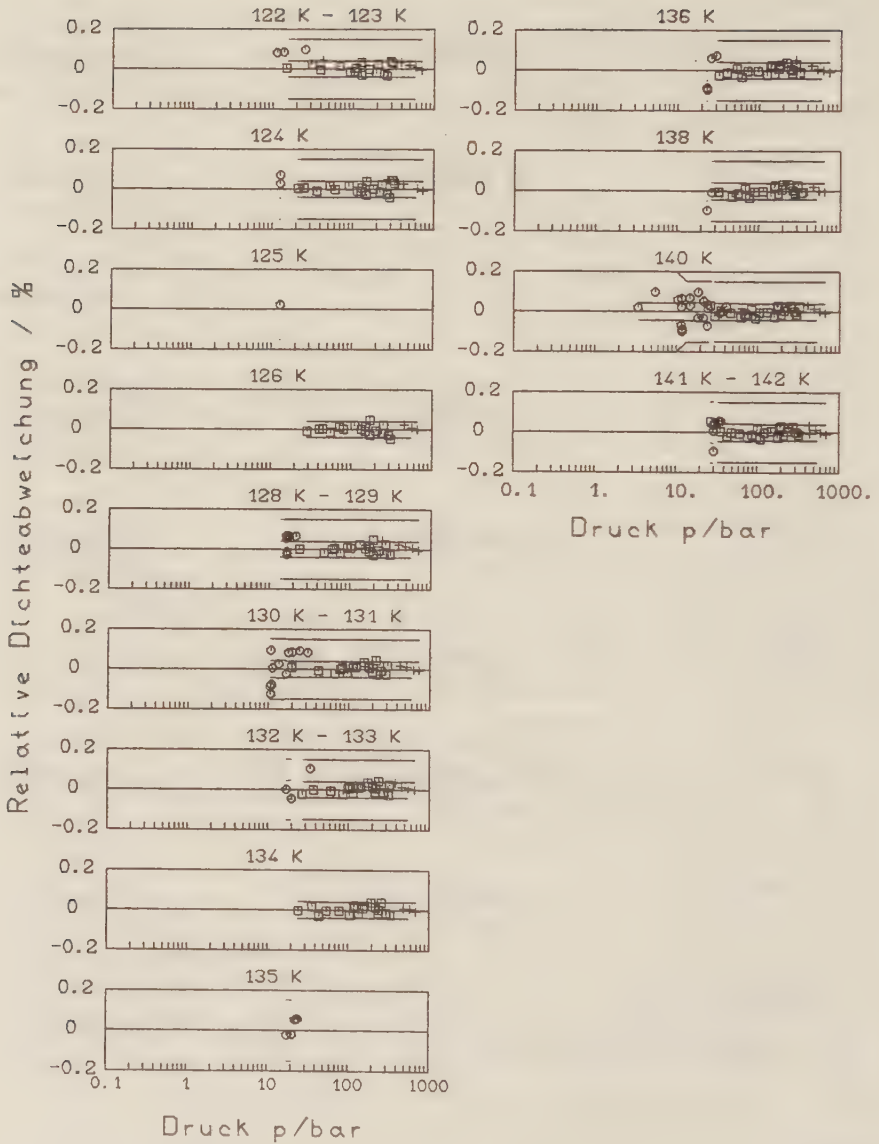


+ Weber '70 [21]

o Pent. & Wagner [23]

x Weber '77 [22]

Bild 13b: Rel. Abweichungen $(\rho_m - \rho_{Gl.(9.1)})/\rho_m$ für die ausgewählten p, ρ, T -Meßwerte. Die Linien geben die $3\sigma_{\rho, ges}$ -Bereiche an. (innen: Weber [21,22], außen: Pentermann und Wagner [23])

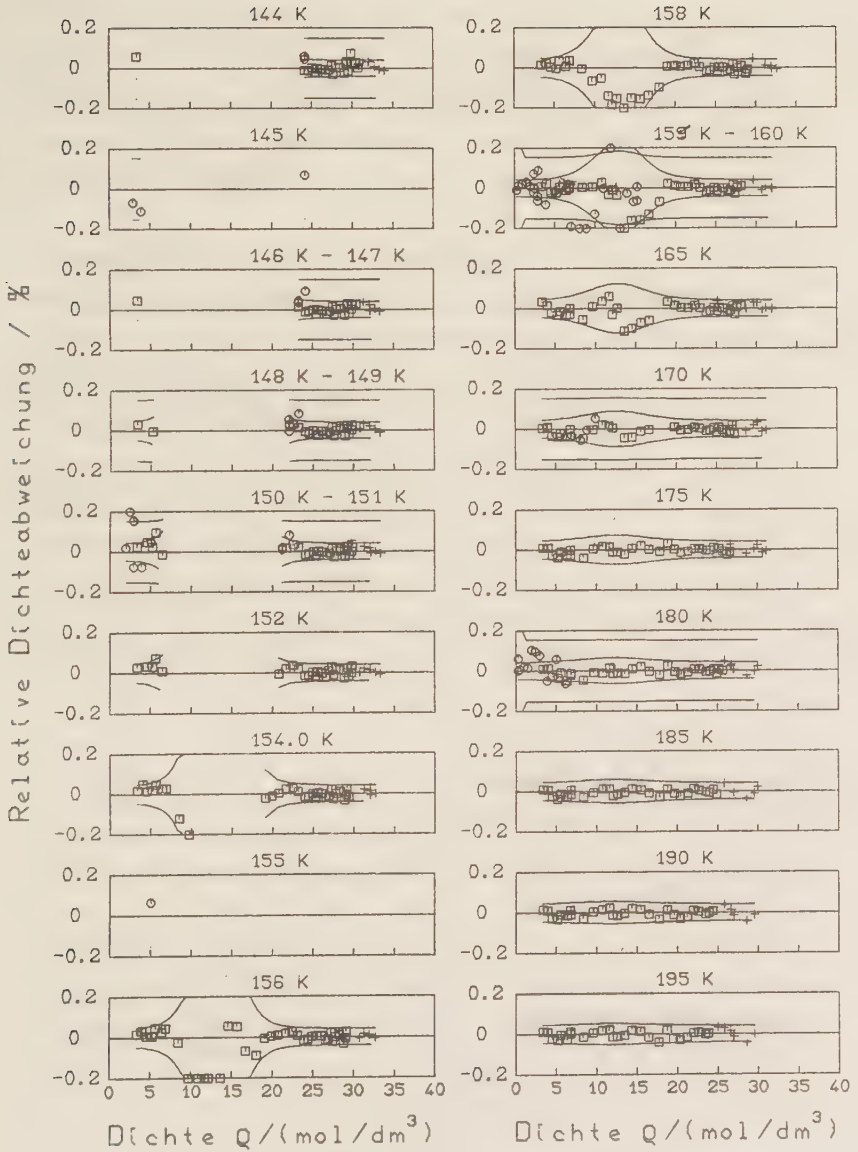


+ Weber '70 [21]

o Pent. & Wagner [23]

x Weber '77 [22]

Bild 13c: Rel. Abweichungen $(\rho_m - \rho_{Gl.(9.1)})/\rho_m$ für die ausgewählten p, ρ, T -Meßwerte. Die Linien geben die $3\sigma_{\rho, ges}$ -Bereiche an. (innen: Weber [21,22], außen: Pentermann und Wagner [23])



+ Weber '70 [21]

○ Pent. & Wagner [23]

□ Weber '77 [22]

Bild 13d: Rel. Abweichungen $(\rho_m - \rho_{Gl.(9.1)})/\rho_m$ für die ausgewählten p, ρ, T -Meßwerte. Die Linien geben die $3\sigma_{\rho, ges}$ -Bereiche an. (innen: Weber [21,22], außen: Pentermann und Wagner [23])

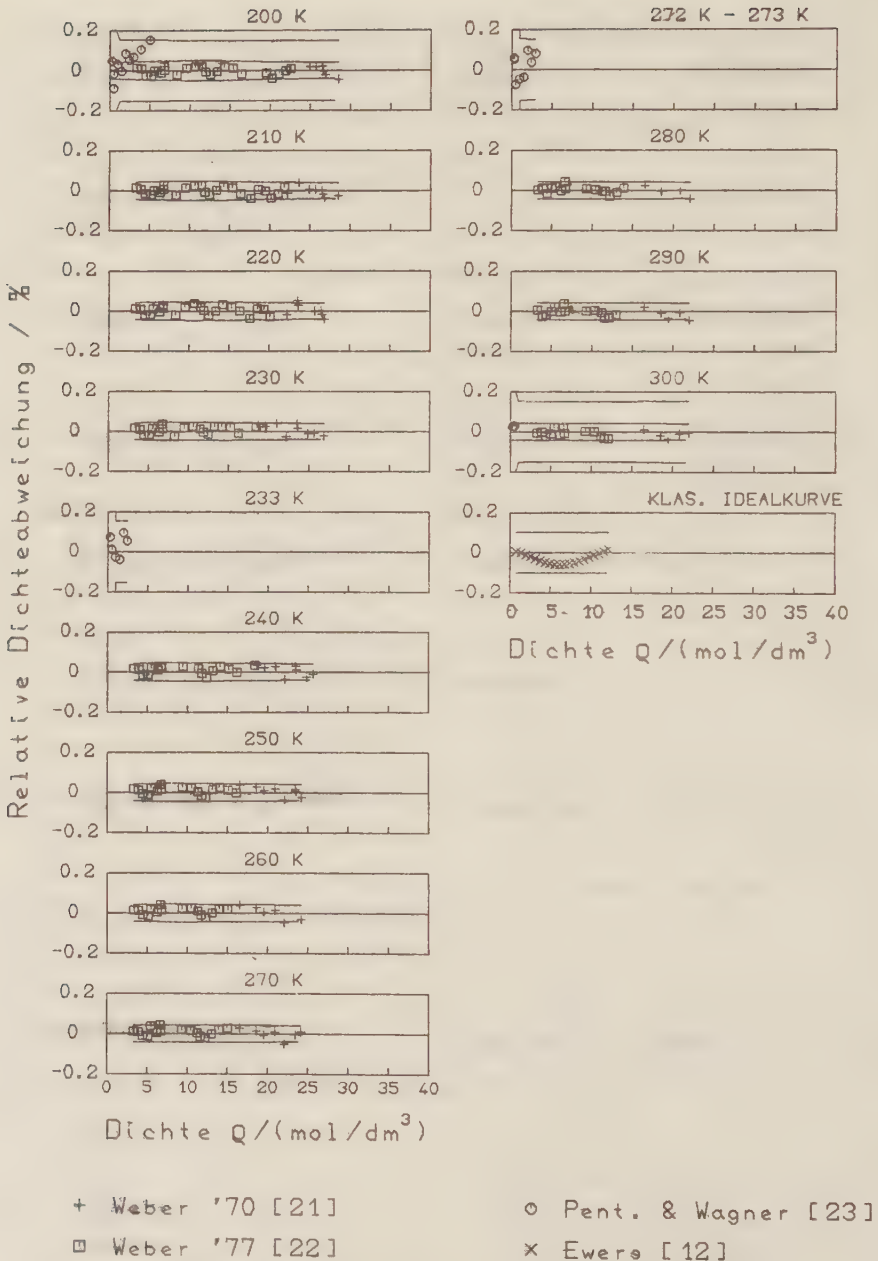


Bild 13e: Rel. Abweichungen $(\rho_m - \rho_{\text{Gl.}(9.1)}) / \rho_m$ für die ausgewählten p, ρ, T -Meßwerte. Die Linien geben die $3\sigma_{\rho, \text{ges}}$ -Bereiche an. (innen: Weber [21,22], außen: Pentermann und Wagner [23])

überkritische Gebiet gültig, vgl. hierzu die p, ρ, T -Wiedergabe auf den Isothermen 150 K bis ca. 185 K. Eine deutliche Verbesserung der Datenwiedergabe in diesem Temperaturbereich ist auch gegenüber der Zustandsgleichung von Ewers [12] festzustellen. Diese Aussage gewinnt dadurch an Wert, daß Ewers seine verhältnismäßig gute p, ρ, T -Wiedergabe durch einen unsinnigen c_v -Verlauf "erkauft".

10.2. Vergleich mit den Sättigungswerten

Bild 14 zeigt die relativen Abweichungen der Meßwerte des Dampfdrucks $\Delta p_s / p_s$, der Siededichte $\Delta \rho' / \rho'$ sowie der Taudichte $\Delta \rho'' / \rho''$ von den aus der Zustandsgleichung berechneten Werten, aufgetragen über der Temperatur. Die Berechnung aus der Zustandsgleichung wurde allein durch Auswertung des Maxwellkriteriums vorgenommen.*

Ein Vergleich der Abweichungen mit den zugehörigen Varianzen der Meßreihen läßt erkennen, daß alle Sättigungsgrößen innerhalb der Meßgenauigkeit wiedergegeben werden. Diese Aussage gilt auch für die Sättigungsgrößen in der Nähe der kritischen Temperatur. Die in diesem Temperaturbereich auftretenden relativen Abweichungen der Sättigungsdichten von etwa 0,5 % sind eine Folge des sehr steilen Verlaufs der ρ', T - und der ρ'', T -Kurve. Wegen

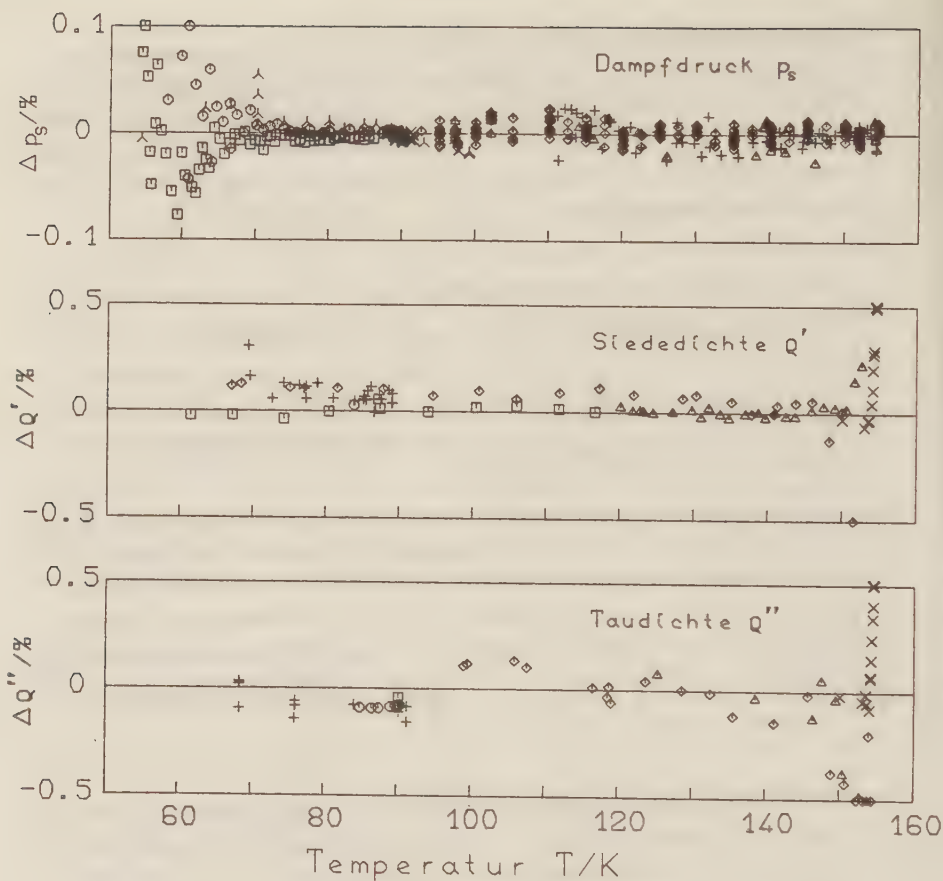
$$-\lim_{T \rightarrow T_C} (\partial \rho' / \partial T) = \lim_{T \rightarrow T_C} (\partial \rho'' / \partial T) = \infty$$

führen bereits geringe Temperaturmeßfehler in der Nähe von T_C zu entsprechend hohen Ungenauigkeiten der Sättigungsdichten. Darüber hinaus zeigen sich auch innerhalb der Meßgenauigkeit keine Tendenzen, z.B. "schwingende" Verläufe in den Abweichungen. Diese Qualität der Wiedergabe aller Sätti-

Fortsetzung der Fußnote von S. 51:

$3\sigma_{\rho, \text{total}}$ zu klein geschätzt worden, da die Meßwertstreuung größer als $3\sigma_{\rho, \text{total}}$ ist. Dies bedeutet aber auch, daß die neue Fundamentalgleichung eigentlich noch etwas näher am Idealwert 1 der Standardabweichung liegt.

*Die aus der Gleichung berechneten Isothermen weisen im p, v -Diagramm für tiefe Temperaturen zwei Maxima und zwei Minima auf. Deshalb kann das Maxwellkriterium rein formal für mehrere Dichtepaare gleichzeitig erfüllt sein; die Lösung von Gl. (2.20b) ist also nicht eindeutig. Als richtige Lösung ist immer jenes Dichtepaar ρ', ρ'' anzusehen, bei dem für die Schnittpunkte der berechneten Isotherme mit einer Linie $p = \text{const.}$ gilt: $\rho'' = \rho_{\min}, \rho' = \rho_{\max}$.



Dampfdruck : $\square, \circ$ Ancelin [27], $+$ Hoge [24], $\triangle$ Weber [21],
 $\wedge$ Tiggelmann [26], $\diamond$ Wagner et al. [17],
 $\times$ Mochizuki [25].

Siededichte: $\triangle$ Weber [21], $\times$ Weber [31], $\circ$ Pool [30],
 $+$ Baly [29], $\diamond$ Pentermann und Wagner [23],
 $\square$ berechnet aus [21] von Pentermann [32].

Taudichte : $+$ berechnet aus [35], $\circ$ berechnet aus [36],
 $\square$ berechnet aus [34], γ berechnet aus [33],
 $\triangle$ Weber [21], $\times$ Weber [31], $\diamond$ Pentermann und
Wagner [23].

Bild 14: Relative Abweichungen Δy auf den Phasengrenzkurven

$$\Delta y = (y_m - y_{Gl.(9.1)}) / y_m \text{ für } y = p_s, \rho', \rho''.$$

gungsgrößen erreicht keine der bisher bekannten Zustandsgleichungen für Sauerstoff. So zeigt z.B. die Zustandsgleichung von Ewers [12] für den Dampfdruck im kritischen Gebiet einen deutlichen Knick, wobei die Abweichungen außerhalb der Meßgenauigkeit liegen.

Diese ausgezeichnete Wiedergabe der Phasengrenzkurven bestätigt die Aussage, daß die korrekte Wiedergabe der Sättigungsdaten kein Problem der Anpaßmethode, sondern ein Problem der Struktur der Zustandsgleichung ist, vgl. Abschn. 3.2.

10.3. Die Wiedergabe der thermischen Zustandsgrößen im kritischen Gebiet

Auf dem Gebiet der Zustandsgleichungen wurde bisher die Auffassung vertreten, daß analytische Zustandsgleichungen nicht in der Lage seien, die Umgebung des kritischen Punktes thermodynamisch korrekt wiederzugeben.

Um diesen Bereich der Zustandsfläche beschreiben zu können, entstanden die sog. "scaling" und "extended scaling" Gleichungen, vgl. [54]. Dabei handelt es sich um nichtanalytische Zustandsgleichungen, die die Zustandsgrößen Dichte und Temperatur nur in Parameterdarstellung enthalten, so daß z.B. eine Berechnung des Druckes bei gegebener Dichte und Temperatur nur iterativ möglich ist. Mit diesen relativ schwer handhabbaren Gleichungen gelingt es beispielsweise für Äthylen, die thermischen Zustandsgrößen im Bereich $0,99 T_C \leq T \leq 1,07 T_C$ und $0,77 \rho_C \leq \rho \leq 1,40 \rho_C$ mit 11 anpaßbaren Koeffizienten darzustellen [55], während die Wiedergabe der kalorischen Daten als unbefriedigend angesehen werden muß. Zwar liegt für Sauerstoff noch keine extended scaling Gleichung vor, jedoch dürften hier die Verhältnisse bezüglich des Bereiches und der Koeffizientenzahl ähnlich liegen. Außerhalb dieses im Vergleich zur gesamten Zustandsfläche sehr kleinen Gültigkeitsbereiches sind diese Gleichungen unbrauchbar, d.h. eine sinnvolle Extrapolation ist nicht möglich.

Vor diesem Hintergrund ist es besonders interessant zu diskutieren, wie sich die neue Fundamentalgleichung in diesem problematischen Bereich verhält. In Bild 15 ist die Wiedergabe der thermischen Zustandsgrößen im kritischen Gebiet dargestellt. Auf die Wiedergabe der kalorischen Daten wird in Abschnitt 10.4.1 eingegangen. Bild 15 zeigt für den Temperaturbereich $T_C - 1,5 \text{ K} < T < T_C + 1,5 \text{ K}$ und $0,6 \rho_C \leq \rho \leq 1,4 \rho_C$ alle Meßwerte und die aus der neuen Zustandsgleichung berechneten Isothermenverläufe und die Phasengrenz-

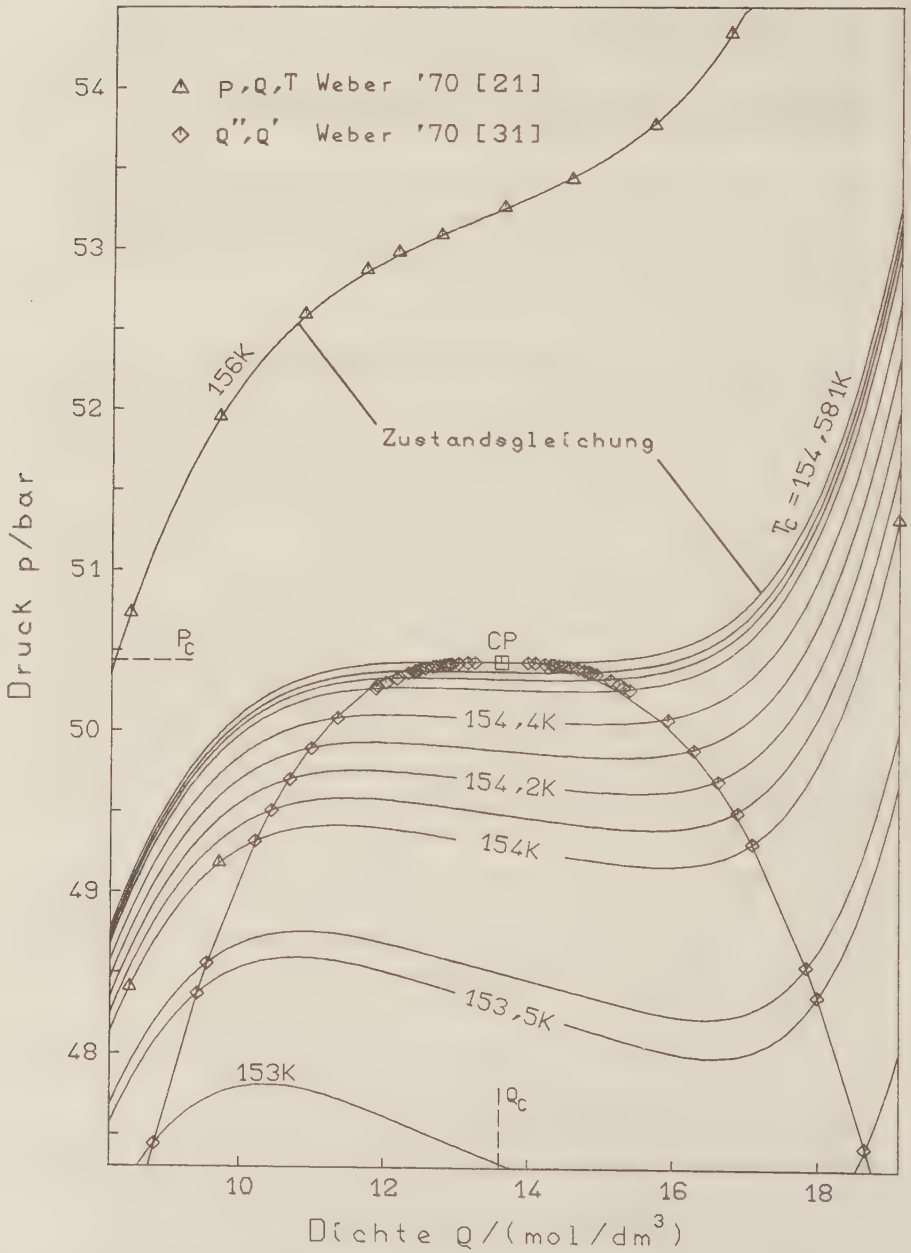


Bild 15: Die Wiedergabe der thermischen Zustandsgrößen im erweiterten kritischen Gebiet durch Gl. (9.1)

kurve. Selbst im "engeren" kritischen Gebiet ist eine gute Übereinstimmung zwischen Meßwerten und berechneten Werten festzustellen.

Bei der Anpassung wurde der kritische Punkt nicht durch eine Nebenbedingung festgelegt. Der aus der neuen Zustandsgleichung aus den Bedingungsgleichungen

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial \rho^2}\right)_T = 0 \quad (10.1)$$

bestimmte kritische Punkt hat folgende Werte der kritischen Zustandsgrößen:

$$\begin{aligned} p_{c,ber} &= 50,46 \text{ bar} \\ T_{c,ber} &= 154,599 \text{ K} \\ \rho_{c,ber} &= 13,34 \text{ mol/dm}^3 \end{aligned} \quad (10.2)$$

Damit liegen die Abweichungen zu den aus einer eingehenden Datenanalyse resultierenden Werten der kritischen Zustandsgrößen bezüglich aller drei Komponenten nur sehr knapp außerhalb der geschätzten Meßunsicherheit, vgl. Tabelle 7. Bisher bekannte genaue Zustandsgleichungen für Sauerstoff mit ebenfalls nicht durch Nebenbedingungen festgelegten Zustandsgrößen für den kritischen Punkt zeigen beispielsweise bezüglich der kritischen Temperatur Abweichungen bis zu 0,7 K. Die Gleichung von Ewers [12] sagt eine kritische Dichte voraus, die um etwa 3 % falsch ist.

10.4. Die Wiedergabe der kalorischen Zustandsgrößen

Einen besonders strengen Maßstab zur Beurteilung einer Zustandsgleichung stellt die Wiedergabe der kalorischen Daten dar. Voraussetzung für eine korrekte c_V -Wiedergabe ist wegen

$$\frac{c_V}{R} = -T \left(\frac{\partial^2 f}{\partial T^2} \right)_\rho \quad \text{und} \quad f = \int_{\infty}^{1/\rho} p \, d\left(\frac{1}{\rho}\right), \quad (10.3)$$

daß auf jeder Isotherme die freie Energie selbst innerhalb ihres "Meßfehlers" richtig wiedergegeben wird, und gleichzeitig die zweite Ableitung von f bez. T ebenfalls richtige Werte annimmt.

Bild 16 zeigt die Wiedergabe der ausgewählten c_V -Meßwerte auf Isochoren

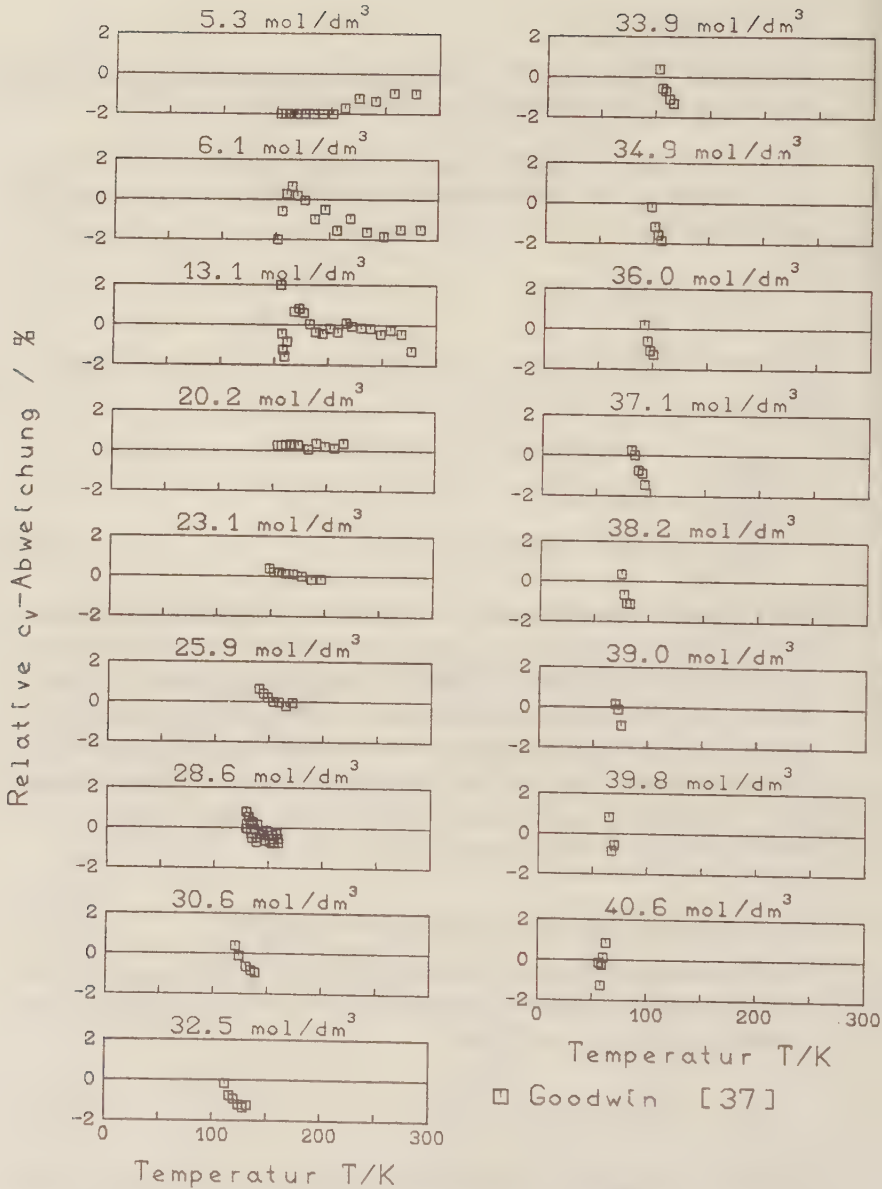


Bild 16: Relative Abweichungen $(c_{v,m} - c_{v,Gl.(9.1)})/c_{v,m}$ für die ausgewählten Meßwerte der isochoren Wärmekapazität.

in Abhängigkeit von der Temperatur T . Auf die c_v -Wiedergabe bei $13,1 \text{ mol/dm}^3$, was einer Dichte von etwa $0,97\rho_c$ entspricht, wird im nächsten Abschnitt gesondert eingegangen.

Ein Vergleich der c_v -Abweichungen mit den von Goodwin und Weber [37] angegebenen Meßunsicherheiten zeigt, daß nahezu alle c_v -Meßwerte innerhalb des angegebenen Fehlerstreifens liegen. Diese Tatsache gewinnt dadurch an Gewicht, daß die angegebene Meßunsicherheit für viele Meßpunkte unterhalb von 1 % liegt, was für c_v -Messungen als äußerst gering anzusehen ist.

10.4.1. Die c_v -Wiedergabe im kritischen Gebiet

Bisher ist keine Zustandsgleichung bekannt, die - neben der korrekten Wiedergabe des "normalen" Zustandsgebietes - auch im kritischen Gebiet gleichzeitig thermische und kalorische Zustandsgrößen erfassen kann. Das Verhalten der neuen Gleichung (9.1) in Bezug auf die thermischen Zustandsgrößen im kritischen Gebiet ist bereits in Abschnitt 10.3 diskutiert worden; in diesem Abschnitt wird auf die Wiedergabe der c_v -Daten in diesem Bereich eingegangen. Dazu dient Bild 17, ein c_v , T -Diagramm, in das die Meßwerte von Goodwin und Weber [34] auf der Isochore $\rho = 13,1 \text{ mol/dm}^3$ ($\approx 0,97\rho_c$) eingetragen sind. Die Balken an einigen Datenpunkten geben die Gesamtmeßunsicherheit dieser Daten an. Die ausgezogene Linie stellt den gemäß Gl. (9.1) berechneten Verlauf des Realteils von c_v dar. Man erkennt, daß die neue Gleichung (9.1) tatsächlich dem sehr steilen Anstieg von c_v im kritischen Gebiet folgen kann und dies sogar mit Ausnahme eines Punktes innerhalb der geschätzten Meßunsicherheit. ⁺ Diese Fähigkeit, im kritischen Gebiet sowohl die thermischen als auch die kalorischen Zustandsgrößen richtig wiederzugeben, ist analytischen Gleichungen bisher abgesprochen worden.

10.4.2. Die Wiedergabe der $\overline{c_v}$ -Werte im Naßdampfgebiet

Für Sauerstoff liegen ebenfalls Meßwerte der isochoren Wärmekapazität $\overline{c_v}$ im Naßdampfgebiet vor.

⁺ Angesichts der Tatsache, daß sich Messungen von c_v im kritischen Gebiet sehr schwierig gestalten und zudem die Autoren mitteilen, ihre Apparatur sei "not designed for high precision in the critical region", erscheint die Angabe einer Meßunsicherheit für diesen Meßpunkt von 2,2 % allerdings zu gering.

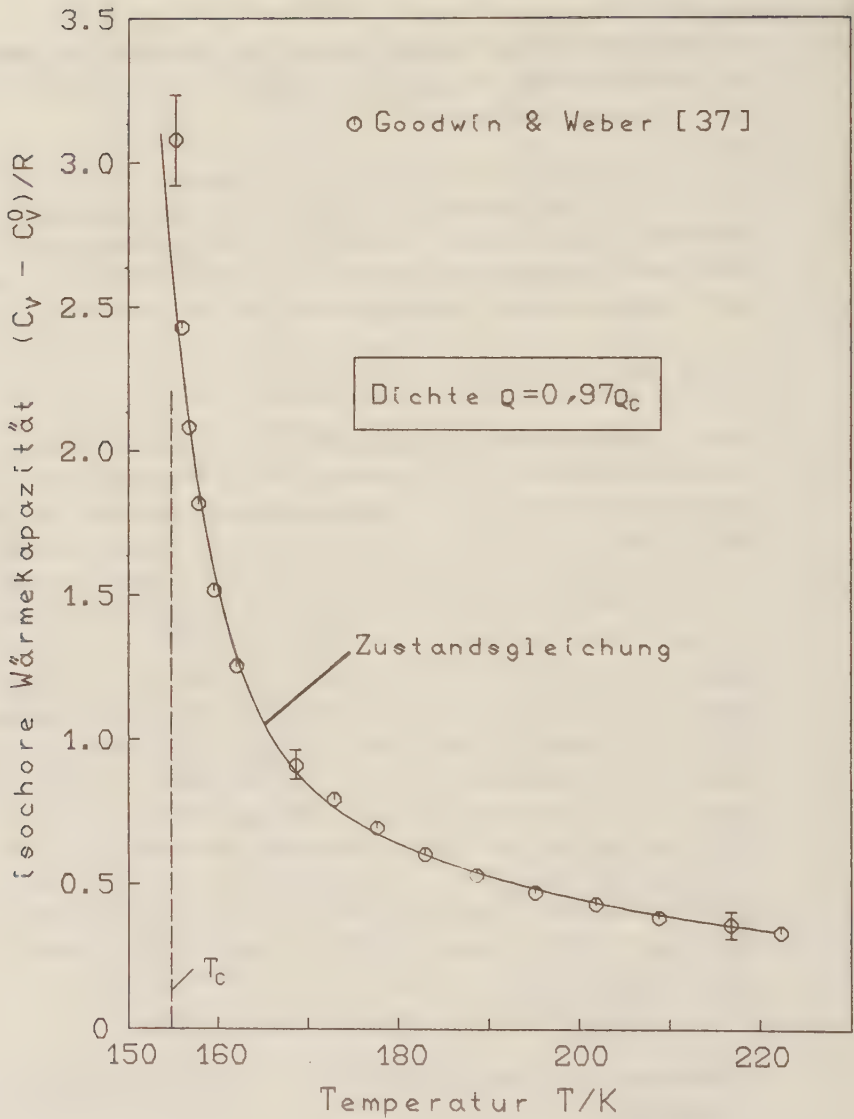


Bild 17: Wiedergabe der isochoren Wärmekapazität auf einer fast kritischen Isochore durch Gl. (9.1)

Analog der Berechnung der Zustandsgrößen im Zweiphasengebiet, kann auch für die isochore Wärmekapazität im Naßdampfgebiet derselbe Formalismus benutzt werden, wobei aber der Sprung der isochoren Wärmekapazität an der Siede- bzw. Taulinie zu berücksichtigen ist. Bezeichnet man diese Sprunggrößen mit $\Delta c_V'$ bzw. $\Delta c_V''$, so erhält man folgende Berechnungsvorschrift für $\overline{c_V}$:

$$\overline{c_V} = c_V' + \Delta c_V' + x [(c_V'' + \Delta c_V'') - (c_V' + \Delta c_V')] \quad (10.4)$$

mit dem Dampfgehalt x gemäß

$$x = \frac{v - v'(T)}{v''(T) - v'(T)} \quad (10.5)$$

Die Sprunggrößen können wie folgt berechnet werden:⁺

$$\Delta c_V = \frac{T}{\rho^2} \frac{\left[\frac{dp_s}{dT} - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_\rho \right]^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T} \quad (10.6)$$

Der in Gl. (10.6) auftretende Anstieg der Dampfdruckkurve dp_s/dT kann über die Beziehung von Clausius-Clapeyron aus einer Fundamentalgleichung in f berechnet werden und ergibt sich zu

$$\frac{dp_s}{dT} = \frac{\rho' \cdot \rho''}{\rho'' - \rho'} R [\ln \frac{\rho''}{\rho'} + \phi^{x''} - \phi^{x'} - \tau(\phi_\tau^{x''} - \phi_\tau^{x'})] \quad (10.7)$$

Damit liegen die Berechnungsgleichungen vor, mit denen ein Vergleich der $\overline{c_V}$ -Meßwerte * von Goodwin und Weber [38] mit den aus Gl. (9.1) berechneten Werten durchgeführt wird. Bild 18 zeigt ein $\overline{c_V}$, T -Diagramm, in das diese Daten und der aus der Fundamentalgleichung berechnete Verlauf von $\overline{c_V}$ auf den vermessenen vier Isochoren $\rho = 13,2 \text{ mol/dm}^3$, $16,9 \text{ mol/dm}^3$, $21,4 \text{ mol/dm}^3$ und $28,6 \text{ mol/dm}^3$ eingetragen sind.

Obwohl diese Daten nicht mit zur simultanen Anpassung herangezogen worden sind, werden sie mit Ausnahme des Meßpunktes bei $T = 152,4 \text{ K}$ auf der

⁺Herleitung dieser Beziehung im Anhang A4

*Die Temperaturangaben wurden von der NBS-55-Skala für $T \leq 90 \text{ K}$ und der IPTS-48 für $T > 90 \text{ K}$ in die IPTS-68 umgerechnet.

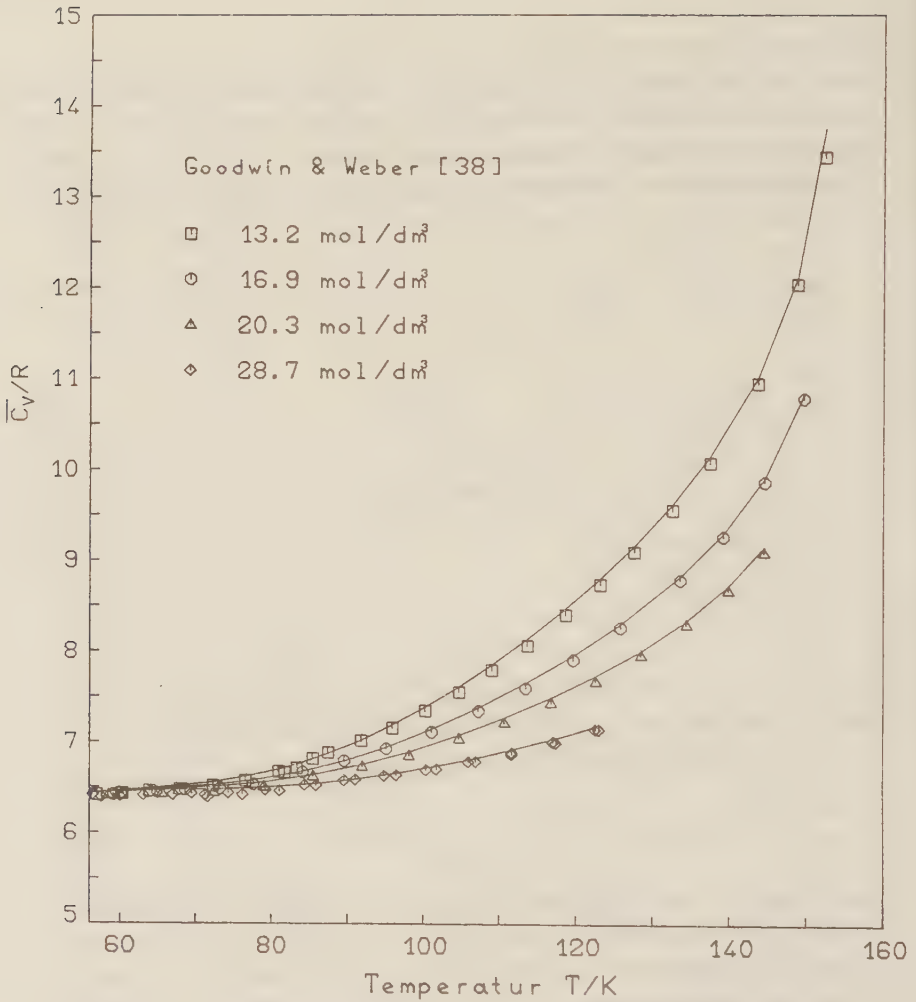


Bild 18: Die Wiedergabe der isochoren Wärmekapazität im Naßdampfgebiet $\bar{c}_v$ durch Gl. (9.1)

13,2 mol/dm³-Isochore innerhalb der von Goodwin und Weber mitgeteilten Meßunsicherheit von ca. 0,6 % wiedergegeben. Diese gute Wiedergabe ist ein zusätzlicher Beweis für die Güte von Gl. (9.1) und gleichzeitig eine Bestätigung der Konsistenz des ausgewählten Datensatzes.

10.5. Der Vergleich der neuen Fundamentalgleichung mit Meßwerten der Schallgeschwindigkeit im homogenen Gebiet

Bild 19 a und b zeigt die relativen Abweichungen der Meßwerte der Schallgeschwindigkeit w von den aus der neuen Gl. (9.1) berechneten w -Werten auf Isothermen als Funktion des Druckes. Wie bereits in Kap. 4.4 diskutiert, sind nur die w -Daten von van Isterbeek und van Paemel [42] zur simultanen Anpassung herangezogen worden. Trotzdem werden auch die nichtangepaßten w -Daten durch Gl. (9.1) ebensogut erfaßt wie durch Zustandsgleichungen, die zusätzlich an diese Daten angepaßt wurden.

Eine Verbesserung zeigt sich besonders für die vier Meßpunkte auf den Isothermen $T = 152$ K und 154 K, die sich im erweiterten kritischen Gebiet befinden. Die relativen Abweichungen liegen hier deutlich unter 1 %; damit sind sie etwa zehnmal geringer als bei bisher bekannten Zustandsgleichungen für Sauerstoff. Zu den als inkonsistent angesehenen Meßwerten der Schallgeschwindigkeit, vgl. z.B. die w -Abweichungen auf den Isothermen $T = 70$ K, 100 K, 130 K und $248,8$ K, zeigt auch die neue Gl. (9.1) eine ähnliche Systematik wie bisher bekannte Ansätze.

10.5.1. Die Wiedergabe der Schallgeschwindigkeitsmeßwerte auf der Siedelinie

Bild 20 zeigt die relativen Abweichungen der Meßwerte der Schallgeschwindigkeit auf der Siedelinie w' zu den aus der Gl. (9.1) ermittelten Werten.

Die Meßreihen beider Autoren Straty [41] und van Dael [40] stimmen bis zu Temperaturen von 144 K innerhalb der jeweils angegebenen Meßgenauigkeit von etwa 1 % überein. Trotz ihrer hohen Qualität sind diese Daten nicht mit zur simultanen Anpassung herangezogen worden, weil ihre korrekte Anpassung extrem aufwendig ist. So müßte für jeden Meßpunkt bei jedem Iterationsschritt erst das Maxwell Kriterium iterativ ausgewertet werden, bevor dann die eigentliche nichtlineare Anpassung durchgeführt werden könnte. Damit bieten diese Daten - ebenso wie die $\overline{c_v}$ -Werte - die Möglichkeit der Überprüfung des zur Anpassung benutzten Datenmaterials und auch der vorgestellten Zustandsgleichung.

Man erkennt fast im gesamten Temperaturbereich eine Übereinstimmung der w' -Meßwerte mit den aus Gl. (9.1) berechneten Werten innerhalb der Meßgenauigkeit. Für Temperaturen unterhalb von 70 K ist allerdings ein Anwachsen der

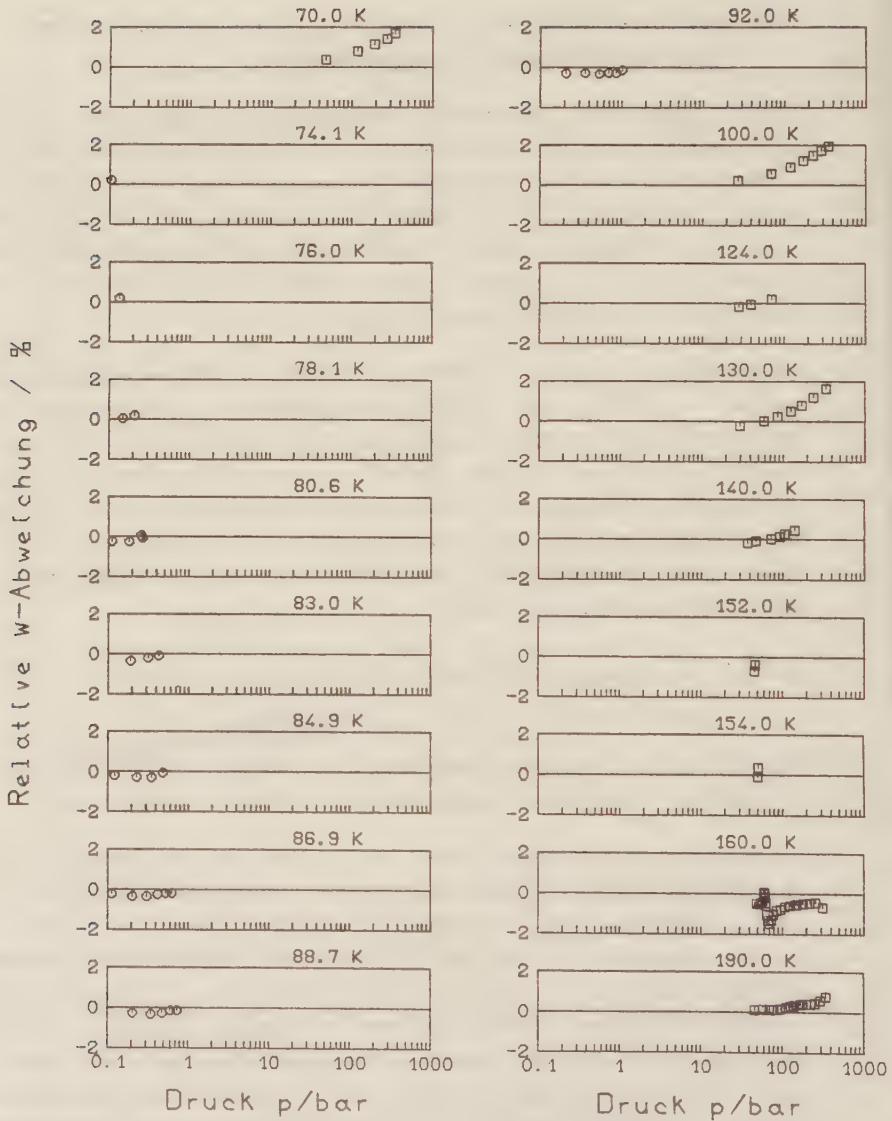
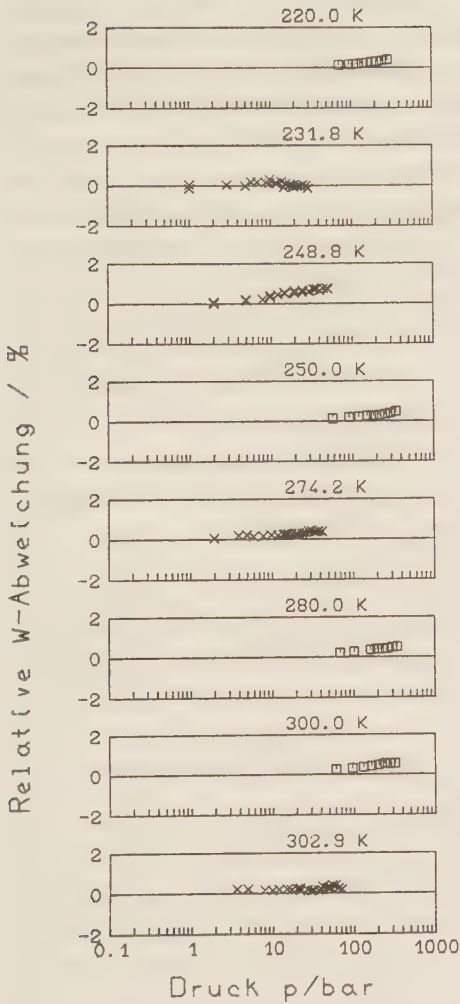


Bild 19a: Relative Abweichungen $(w_m - w_{Gl.(9.1)})/w_m$ für die Meßwerte der Schallgeschwindigkeit.

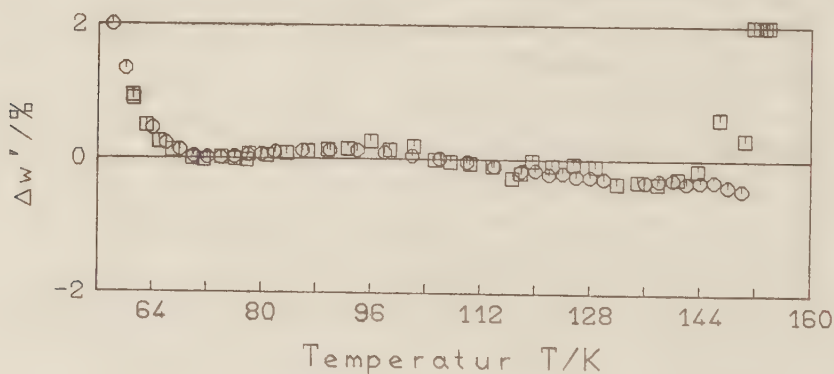


x Iitterbeek & Zink [43]

□ Straty [41]

Bild 19b: Relative Abweichungen $(w_m - w_{Gl.(9.1)})/w_m$ für die Meßwerte der Schallgeschwindigkeit.

Abweichungen bis auf zwei Prozent festzustellen. Die Ursache für dieses Fehlverhalten kann sowohl in den p, ρ, T - und c_v -Daten in diesem Temperaturbereich als auch in der Gleichungsform begründet sein. Straty [41] führt auch für die Schallgeschwindigkeitsmeßwerte auf der Siedelinie die bereits in Abschn. 4.4 erwähnten Vergleichsrechnungen durch. Dabei zeigt sich, daß in dem hier betrachteten Temperaturbereich $T < 70$ K die von Straty berechneten Abweichungen nahezu identisch mit den aus Gl. (9.1) berechneten sind. Unter Berücksichtigung dieses Sachverhalts ist es sehr wahrscheinlich, daß die Ursache der fehlerhaften w' -Darstellung nicht in der Zustandsgleichung liegt, sondern dem Datenmaterial in diesem Bereich der Zustandsebene zuzuordnen ist. Zur Bewertung dieser Abweichungen sollte an dieser Stelle erwähnt werden, daß Abweichungen der Schallgeschwindigkeit in der Größenordnung von 2 % allgemein als gut angesehen werden, vgl. [57].



○ Straty [41] □ van Dael [40]

Bild 20: Relative Abweichungen $\Delta w' = (w'_m - w'_{Gl.(9.1)}) / w'_m$ von den ausgewählten w' -Meßwerten

In der Nähe der kritischen Temperatur erreichen die relativen w' -Abweichungen bez. der Daten von van Dael [40] Werte über + 2 %, während die Abweichungen zu den w' -Meßwerten von Straty [41] auf etwa - 0,4 % anwachsen. Der aus Gl. (9.1) berechnete w' -Verlauf liegt also zwischen beiden Meßreihen und kann somit als gute Schätzung für den "wahren" Verlauf von w' angesehen

werden. Genauere Aussagen über w' können in diesem Temperaturbereich nicht getroffen werden, da sich beide Meßreihen schon bei 147 K um 1 % unterscheiden. Bekannte Zustandsgleichungen für Sauerstoff weisen in diesem Temperaturbereich etwa fünfmal größere Abweichungen zu den Daten auf.

10.6. Diskussion der Extrapolierfähigkeit der neuen Fundamentalgleichung

Empirischen Gleichungen wird häufig der Vorwurf gemacht, außerhalb des zur Anpassung benutzten Datenbereiches physikalisch unsinnige Verläufe zu zeigen. Es soll daher untersucht werden, wie sich die neue Fundamentalgleichung in diesen Bereichen verhält.

Zunächst soll die Extrapolierbarkeit zu hohen Drücken und Temperaturen hin getestet werden, anschließend wird die Extrapolierfähigkeit zu tiefen Temperaturen diskutiert. Bild 21 a zeigt ein p,T -Diagramm, in das der Verlauf der Isochore $\rho = 40 \text{ mol/dm}^3$ ($\approx 3\rho_c$) nach Gl. (9.1) eingetragen ist. Der Datenbereich wird von der schraffierten Linie begrenzt. Der gestrichelte Teil der Linie rechts von dieser Grenze beschreibt das Gebiet, in das extrapoliert worden ist. Die Extrapolation erstreckt sich bis zum zehnfachen Wert des gemessenen Druckes und der gemessenen Temperatur. Der Verlauf dieser Kurve ist physikalisch sinnvoll. Auf der Basis von physikalischen Theorien entwickelte semiempirische Zustandsgleichungen liefern in diesem Bereich ähnliche Werte.

So entsprechen die in Bild 21 a eingezeichneten Kreise den entsprechenden Werten der Deiters Gleichung [5], einer modifizierten Carnahan Starling Gleichung [58]. Als weiteres Beispiel für semiempirische Zustandsgleichungen sei die von Haar et.al.[59] entwickelte sog. "base function" erwähnt. Mit den entsprechenden Parametern für O_2 [60] erhält man mit dieser im Gebiet hoher Dichten gültigen Zustandsgleichung Werte für Temperatur und Druck auf dieser Isochore, die in Bild 21 a für einige Zustandspunkte als Vierecke dargestellt sind. Es kann also festgestellt werden, daß Gl. (9.1) sich bezüglich der Extrapolierbarkeit innerhalb der Toleranzen semiempirischer Gleichungen bewegt.

Sämtliche auf Bild 21 a bezogenen Aussagen können ohne Einschränkung auch auf Bild 21 b übertragen werden. Dieses Bild zeigt ein p,ρ -Diagramm, in das für die Isotherme $T = 300 \text{ K}$ wiederum als Linie der Verlauf nach Gl. (9.1), als Kreise die Werte der Deiters Gleichung und als Vierecke die

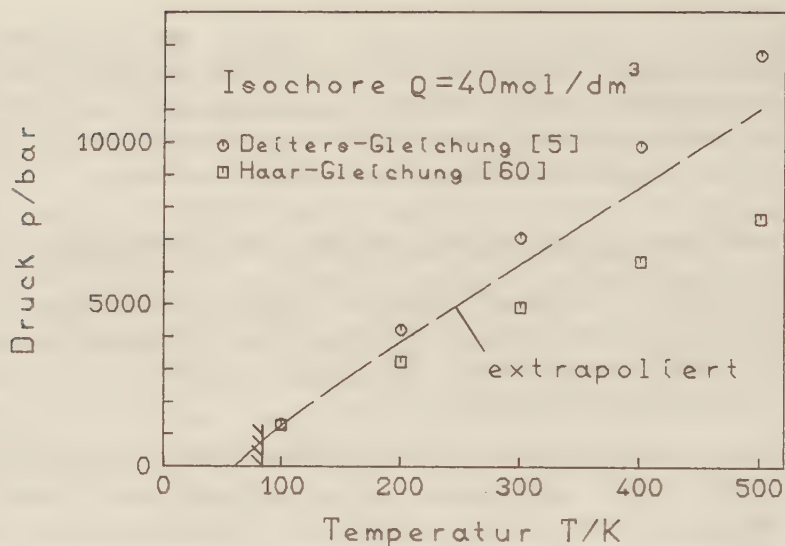


Bild 21 a: Das Extrapolationsverhalten von Gl. (9.1) auf der Isochore $\rho = 40 \text{ mol/dm}^3$

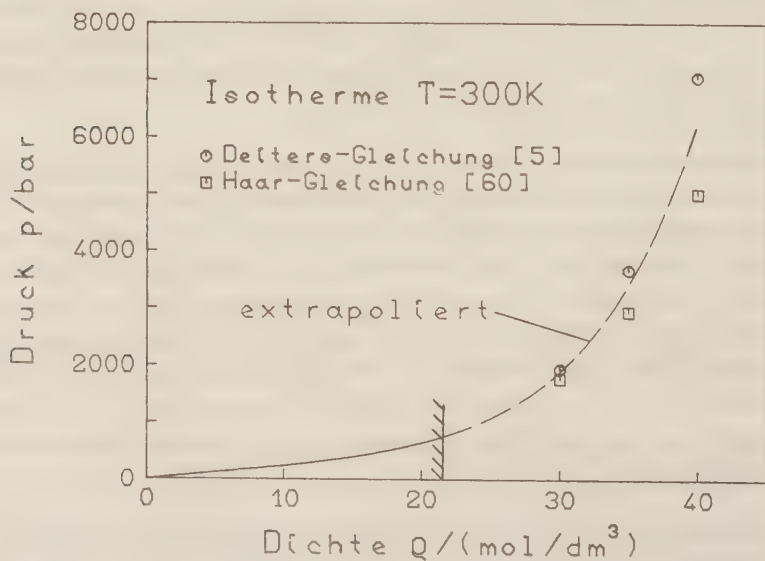


Bild 21 b: Das Extrapolationsverhalten von Gl. (9.1) auf der Isotherme $T = 300 \text{ K}$

entsprechenden Werte von Haar an einigen Stellen eingetragen sind. Diese Temperatur von etwa $2T_c$ stellt für Sauerstoff die höchste Temperatur dar, für die verlässliche Daten vorliegen. Auch hier stellt man wiederum mit Gl. (9.1) einen durchaus sinnvollen Extrapolationsverlauf fest.

Am Beispiel der Joule-Thomson (JT)-Kurve soll das Extrapolationsverhalten von Gl. (9.1) auch im Bezug auf abgeleitete Größen gezeigt werden. Unter der JT-Kurve versteht man den geometrischen Ort aller Punkte, auf denen der JT-Koeffizient μ mit

$$\mu \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_h = \frac{1}{c_p} \left(\frac{T}{\rho^2} \frac{(\partial \rho / \partial p)_T}{(\partial \rho / \partial T)_p} \right) \quad (10.8)$$

den Wert Null annimmt.

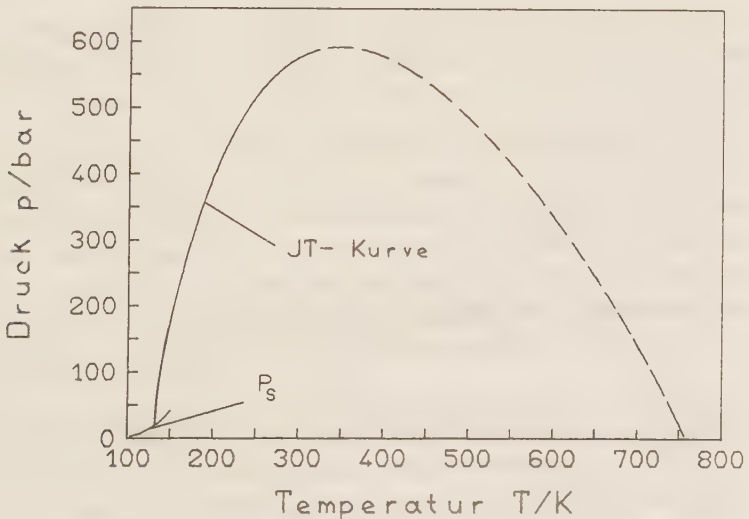


Bild 22: Verlauf der nach Gl. (9.1) berechneten JT-Kurve

Bild 22 zeigt den mit Gl. (9.1) berechneten Verlauf dieser Kurve im p,T-Diagramm. Der durchgezogene Teil der JT-Kurve liegt in dem Bereich der Zustandsfläche, der durch die zur Anpassung benutzten Datensätze, vgl. Kap. 4, abgedeckt ist. Der gestrichelte Teil der Kurve liegt in dem Gebiet, in dem keine Meßwertinformationen über Sauerstoff vorhanden sind. Die mit Gl. (9.1) berechnete JT-Kurve zeigt im gesamten Bereich einen "glatten", den physikalischen Erwartungen entsprechenden Verlauf.

Die Extrapolationsfähigkeit zu tiefen Temperaturen wurde folgendermaßen überprüft: In einer Testrechnung wurde Gl. (9.1) nur an Meßwerte oberhalb von $T = 90 \text{ K}$ angepaßt. Diese Temperatur entspricht etwa der Temperatur am normalen Siedepunkt. Anschließend wurde ein Vergleich mit den nicht zur Anpassung benutzten Daten ($T < 90 \text{ K}$) durchgeführt. Dabei ergab sich folgendes Resultat:

Die p, ρ, T -Meßwerte wurden bis zur Tripelpunkttemperatur innerhalb der Meßunsicherheit wiedergegeben.

Auch die nicht mitangepaßten c_v -Werte wurden befriedigend erfaßt. Bei Temperaturen nahe T_{tr} ergaben sich allerdings relative Fehler bis zu 30 %. Die semiempirischen Gleichungen liefern ähnlich große c_v -Fehler - dies jedoch nahezu im gesamten Zustandsgebiet.

Die Frage nach den Ursachen dieses ausgezeichneten Extrapolationsverhaltens kann hier nicht abschließend beantwortet werden. Es liegt allerdings folgende Vermutung nahe:

Die Entwicklung der neuen Zustandsgleichung wurde unter Benutzung der EOM durchgeführt. Dadurch ist gewährleistet, daß Gl. (9.1) nur "wirksame" Terme enthält. Diese Terme wurden nicht nur anhand von p, ρ, T -Daten optimiert, sondern ebenfalls anhand von c_v -Meßwerten (und auch einigen w -Daten), so daß auch die "Steigungsverhältnisse" der Zustandsfläche die Form der Gleichung beeinflußt haben. Somit ist die Wahrscheinlichkeit von "unsinnigen" Verläufen außerhalb des Anpassungsbereiches erheblich reduziert.

11. Der Zusammenhang zwischen Qualität und Anzahl der anzupassenden Parameter

Das Ziel dieser Arbeit bestand in der Entwicklung einer Fundamentalgleichung, die das thermodynamische Verhalten von Fluiden im gesamten Zustandsbereich innerhalb der heute erreichbaren Meßunsicherheit wiedergibt. Dies führte zu einer 32 Konstanten-Gleichung mit acht neuen E4-Termen.

Für viele industrielle Anwendungen ist jedoch eine solche Gleichung wegen des relativ hohen numerischen Aufwandes zur Stoffdatenberechnung unpraktikabel. Darüber hinaus werden bei praktischen Aufgabenstellungen nur selten Zustandsgrößen mit einer so extrem hohen Genauigkeit benötigt.

Auch die Anpassung einer "langen" Zustandsgleichung bereitet in der Praxis Schwierigkeiten. Die Anpassung liefert nämlich nur dann verlässliche Resultate, wenn der Datensatz des anzupassenden Stoffes hinreichend umfassend und genau ist, vgl. Kap. 3. Besitzt beispielsweise der Datensatz größere Lücken, was bei einer großen Zahl von Stoffen der Fall ist, so kann dies bei der Anpassung einer 32 Konstanten-Gleichung sehr schnell zu einem "Overfitting" führen.

Vor diesem Hintergrund erscheint es sinnvoll zu untersuchen, ob mit Hilfe der neuen E4-Funktionsform Zustandsgleichungen mit vorgegebenem niedrigeren Qualitätsanspruch, aber gegenüber bisher bekannten Zustandsgleichungen gleicher Qualität deutlich geringerer Koeffizientenzahl aufgestellt werden können.

Dazu wurden für verschieden lange Gleichungen Optimierungsrechnungen unter Benutzung der EOM durchgeführt. Die jeweils günstigste Aufteilung der Gesamtanzahl der Terme in die drei Funktionsformen $\text{Pol}(\delta, \tau)$, $\text{Pol}(\delta, \tau) \exp(-\delta^2)$ und $\text{Pol}(\delta, \tau) \exp(-\delta^4)$ wurde für jede Gleichungslänge aus Variationsrechnungen bestimmt.

Die hierbei erzielten Resultate sind in Bild 12 als gestrichelte Linie zusammenfassend dargestellt.

Der aus der durchgezogenen Linie erkennbare Zusammenhang zwischen Güte der Zustandsgleichung und Anzahl der freien Parameter konnte bereits von Ewers [12] durchbrochen werden.

Die optimierten Zustandsgleichungen mit der E4-Funktionsform zeigen eine noch weit darüber hinausgehende Verbesserung. Bei gleicher Koeffizientenzahl besitzen sie einen erheblich geringeren Wert der Standardabweichung als sämtliche bisher bekannten Zustandsgleichungen. Besondere Beachtung verdient in diesem Zusammenhang die neue 8 Konstanten-Gleichung, die sogar die Qualität der Bender-Gleichung (19 Koeffizienten!) übertrifft. Ihre Form lautet:

$$\phi^r = \frac{f^r}{RT} = \sum_{i=1}^6 n_i \delta^{r_i} \tau^{s_i} + n_7 \delta^{r_7} \tau^{s_7} e^{-\delta^2} + n_8 \delta^{r_8} \tau^{s_8} e^{-\delta^4} \quad (11.1)$$

mit

i	r _i	s _i	i	r _i	s _i	i	r _i	s _i
1	1	-0,5	7	1	4,5	8	4	20,5
2	1	0,5						
3	1	1						
4	2	0						
5	5	0						
6	8	1						

12. Untersuchung weiterer funktionaler Ansätze

Neben den bereits diskutierten E4-Termen sind noch weitere Funktionsformen auf ihre Eignung für empirische Zustandsgleichungen untersucht worden. Dazu gehörte sowohl die Dichtefunktion

$$\text{Pol}(\delta) \exp(-\delta^6)$$

als auch die Temperaturfunktion

$$\text{Pol}(\tau) \arctan(a_1 \tau^{a_2})$$

in Verbindung mit den E4-Termen.

Die Dichtefunktion wurde getestet, weil sie aufgrund ihrer Ähnlichkeit zu den E4-Termen prinzipiell auch deren Funktion innerhalb der Fundamentalgleichung übernehmen könnte.

Die arctan-Funktion nimmt bei entsprechender Wahl der Parameter a_1 und a_2 bei tiefen Temperaturen sehr kleine Werte an. Damit bietet sie die Möglichkeit zu überprüfen, ob durch eine Dämpfung hoher Werte der E4-Terme bei tiefen Temperaturen weitere Verbesserungen in der Darstellung des Zustandsverhaltens zu erreichen sind.

Es stellte sich heraus, daß beide Funktionsformen gegenüber den E4-Termen vergleichbare Resultate lieferten, so daß auf ihren Einbau in Zustandsgleichungen verzichtet wurde.

13. Zusammenfassung

Mit Hilfe des von Ewers und Wagner [12,52,53] entwickelten Optimierungsverfahrens EOM wurde am Beispiel von Sauerstoff eine neue Form einer Fundamentalgleichung für die freie Energie entwickelt. Diese für das gesamte fluide

Gebiet gültige Zustandsgleichung zeichnet sich durch folgende Eigenschaften aus:

1. Wiedergabe nahezu aller gemessenen thermischen und kalorischen Zustandsgrößen in den homogenen Bereichen der Zustandsfläche, auf den Phasengrenzkurven und insbesondere auch im kritischen Gebiet innerhalb der Meßgenauigkeit. Gerade die gute Beschreibung des kritischen Gebietes hat man bisher analytischen Zustandsgleichungen prinzipiell abgesprochen. Diese Aussage gewinnt besonders dadurch an Bedeutung, daß die den Bereich $T_{tr} < T < T_B$ ($\approx 2,6 T_C$), $0 < p < 818 \text{ bar}$, $0 < \rho < 41 \text{ mol/dm}^3$ ($\approx 3\rho_C$) überdeckenden rd. 3 000 p, ρ, T -, Sättigungs-, c_v - und w -Daten mit hoher Genauigkeit vorliegen.
2. Sinnvolle Extrapolation in weit außerhalb der Meßdaten liegende Zustandsgebiete. Dies gilt sowohl für niedrige als auch für hohe Temperaturen und Dichten.

Diese gute Qualität wurde durch eine Funktionsform erreicht, die zusätzlich zu den bisher verwendeten reinen Polynomen und "BWR"-Termen mit in die Zustandsgleichung eingebracht worden ist. Es handelt sich hierbei um die Funktionsform

$$P_0(\delta, \tau) \cdot \exp(-\delta^4),$$

die aus einer eingehenden Analyse der Mängel bisher bekannter Zustandsgleichungen gewonnen wurde.

Bei weiteren Optimierungsrechnungen auf niedrigerem Qualitätsniveau stellte sich heraus, daß Zustandsgleichungen mit den neuen E4-Termen einen vorgegebenen Wert der Standardabweichung mit etwa der Hälfte der Koeffizienten erreichen, die bisher bekannte Zustandsgleichungen dazu benötigen. Von Bedeutung für technische Anwendungen könnte insbesondere die neue 8 Konstanten-Gleichung (11.1) sein, die sogar eine bessere Qualität als die Bender-Gleichung mit 19 Koeffizienten aufweist.

Literaturverzeichnis

- [1] *Barker, J.A., Henderson, D.*: What ist "liquid"? Understanding the states of matter. Reviews of Modern Physics 1976.
- [2] *Gubbins, K.E.*: Some uses of statistical Thermodynamics in Phase Equilibria and Fluid Properties in the chemical Industry, 2nd International Conference Berlin (West) 1980. Proceedings, Part II, Manuscripts of Invited papers, Dechema. (Ed.) Frankfurt/Main 1980, 623/640.
- [3] *Van der Waals, J.D.*: Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes. Diss. Univ. Leiden 1873. Deutsche Übersetzung, 2. Auflage, Leipzig 1899.
- [4] *Beret, S., Prausnitz, J.M.*: Perturbed Hard-Chain Theory: An Equation of State for Fluids Containing Small or Large Molecules. AIChE, J. 21 (1975), 6, 1123/1130.
- [5] *Deiters, U.*: A New Semiempirical Equation of State for Fluids I and II, Chem. Eng. Sci., 36, (1981), 1139/1159.
- [6] *Benedict, M., Webb, G.B., Rubin, L.C.*: An empirical equation for thermodynamic properties of light hydrocarbons and their mixtures. I Methane, ethane, propane and n-butane. J. Chem. Phys. 8 (1940), 334/345.
- [7] *Strobridge, T.R.*: The Thermodynamic Properties of Nitrogen from 64 to 300 K between 0.1 and 200 Atmospheres. NBS Techn. Note 129 (1962).
- [8] *Bender, E.*: Equations of State Exactly Representing the Phase Behaviour of Pure Substances. Proc. Fifth Symposium on Thermophysical Properties. Amer. Soc. Mech. Engrs., New York (1970), 227/235.
- [9] *Jacobsen, R.T.*: The Thermodynamic Properties of Nitrogen from 65 to 2 000 K with Pressures to 10,000 Atmospheres, Ph. D. Thesis, Washington State University, Pullman, Washington (1972).

- [10] Pollak, R.: Die thermodynamischen Eigenschaften von Wasser - dargestellt durch eine kanonische Zustandsgleichung für die fluiden homogenen und heterogenen Zustände bis 1 200 Kelvin und 3 000 bar, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum 1974.
- [11] Stewart, R.B., Jacobsen, R.T.: A Thermodynamic Property Formulation for Oxygen for Temperatures from 55 K to 300 K and Pressures to 34 MPa. Proc. Seventh Symposium on Thermophysical Properties, A. Cezairliyan, Ed., Amer. Soc. Mech. Engrs. New York (1977), 549/563.
- [12] Ewers, J.: Eine Methode zur Optimierung der Struktur von Zustandsgleichungen und ihre Anwendung zur Aufstellung einer Fundamentalgleichung für Sauerstoff, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum 1981.
- [13] Wagner, W.: Eine thermische Zustandsgleichung zur Berechnung der Phasengleichgewichte flüssig-gasförmig für Stickstoff, Dissertation, Technische Universität Braunschweig 1970.
- [14] Wagner, W.: A Method to Establish Equations of State Exactly Representing all Saturated State Variables - Applied to Nitrogen. Cryogenics, 12 (1972), 214/221.
- [15] Fisher, R.A.: Two new properties of mathematical likelihood, Proc. Royal Soc. London A 144 (1934), 285/289.
- [16] Ahrendts, J., Baehr, H.D.: Die direkte Verwendung von Meßwerten beliebiger thermodynamischer Zustandsgrößen zur Bestimmung kanonischer Zustandsgleichungen. Forsch. Ing.-Wes., 45 (1979), 1/36.
- [17] Wagner, W., Ewers, J., Penttermann, W.: New vapour-pressure measurements and a new rational vapour-pressure equation for oxygen. J. Chem. Thermodynamics, 8 (1976), 1049/1060.
- [18] Haar, L.: Thermodynamic Properties of Ammonia, J. Phys. Chem. Ref. Data, 7 (1978), 635/792.
- [19] Schulz, S.: Thermische und kalorische Messungen: Wege zur Bestimmung des thermodynamischen Zustandsverhaltens, Archiv f. techn. Messen, BL.V2-1 (1973), 181/184.

- [20] *Jacobsen, R.T., Stewart, R.B. and Jahangiri, M.*: Calculation of Thermodynamic Properties of Ethylene Near the Critical Point - An Engineering Perspective -, Proceedings of the Eighth Symposium on Thermophysical Properties, Am. Soc. Mech. Engrs. Vol. I, New York (1981), 57/65.
- [21] *Weber, L.A.*: P-V-T, Thermodynamic and Related Properties of Oxygen from the Triple Point to 300 K and Pressures to 33 MN/M². J. Res. NBS, 74 A (1970), 93/129.
- [22] *Weber, L.A.*: Thermodynamic and Related Properties of Oxygen from the Triple Point to 300 K at Pressures to 1 000 bar. NASA Reference Publication 1011, NBS/R 77/865, 1977.
- [23] *Penttermann, W., Wagner, W.*: New pressure-density-temperature measurements and new rational equations for the saturated liquid and vapour densities of oxygen. J. Chem. Thermodynamics, 10 (1978), 1161/1172.
- [24] *Hoge, J.H.*: Vapor Pressure and Fixed Points of Oxygen and Heat Capacity in the Critical Region. J. Res. NBS., 44 (1950), 321/345.
- [25] *Mochizuki, T., Sawada, S., Takahashi, M.*: Reproducibility of the Boiling Point of Oxygen and Its Pressure-Temperature Relation near 1 Atmosphere. Jap. J. Appl. Phys. 8 (1969), 488/495, and Priv. Communication 1976.
- [26] *Tiggelmann, J.L.*: Low Temperature Platinum Thermometry and Vapour Pressures of Neon and Oxygen. D. Thesis, University of Leiden 1973.
- [27] *Ancsin, J.*: Vapour Pressure Scale of Oxygen. Can. J. Phys. 52 (1974), 2305/2312, and Priv. Communication 1976.
- [28] *Alt, H.*: Über die Verdampfungswärme des flüssigen Sauerstoffs und flüssigen Stickstoffs und deren Änderung mit der Temperatur. Annalen der Physik. IV. Folge 19 (1906), 739/782.
- [29] *Baly, E.C.C., Donnan, F.G.*: The variation with temperature of the surface energies and densities of liquid oxygen, nitrogen, argon and carbon monoxide. J. Chem. Soc. (London), 81 (1902), 907/923.

- [30] Pool, R.A.H., Saville, G., Herrington, T.M., Shields, B.D.C., Staveley, L.A.K.: Some excess thermodynamic functions for the liquid systems argon + oxygen, argon + nitrogen, nitrogen + oxygen, nitrogen + carbon monoxide. Trans. Faraday Soc. (1962), 1692/1704.
- [31] Weber, L.A.: Density and Compressibility of Oxygen in the Critical Region. Phys. Rev. A, 2 (1970), 2379/2388,
- [32] Penttermann, W.: Experimentelle Bestimmung thermischer Zustandsgrößen von Sauerstoff. Dissertation TU Braunschweig 1977.
- [33] Frank, A., Clusius, K.: Präzisionsmessungen der Verdampfungswärme der Gase O_2 , H_2S , PH_3 , A, COS, CH_4 und CH_3D . Z. Physical. Chemie Abt. B 42 (1939), 395/421.
- [34] Clusius, K., Konnertz, F.: Kalometrische Messungen der Verdampfungswärme des Sauerstoffs bei normalem Druck sowie des Äthylens und Propylens unterhalb und oberhalb vom Atmosphärendruck. Z. Naturforschung 4 a (1949), 117/124.
- [35] Furukawa, G.T., Mc Coskey, R.E.: The Condensation Line of Air and the Heats of Vaporization of Oxygen and Nitrogen, (1953), NBS Techn. Note 2969.
- [36] Suyama, Y., Oishi, J.: Determination of Vapor Pressure-Temperature Relation of Oxygen Based on Latent Heat Measurements of Normal Boiling Point. Jap. J. Appl. Phys. 15 (1976), 1037/1044.
- [37] Goodwin, R.D., Weber, L.A.: Specific Heats C_v of Fluid Oxygen from the Triple Point to 300 K at Pressures to 350 atmospheres. J. Res. NBS, 73 A (1969), 1, 15/24.
- [38] Goodwin, R.D., Weber, L.A.: Specific Heats of Oxygen at Coexistence. J. Res. NBS, 73 A (1969), 1, 1/12.
- [39] Stewart, R.B., Jacobsen, R.T.: Private Mitteilungen 1980.
- [40] Van Dael, W., Van Isterbeek, A., Cops, A., Thoen, J.: Sound Velocity Measurements in Liquid Argon, Oxygen and Nitrogen. Physica 32 (1966), 3, 611/620.

- [41] *Straty, G.C., Younglove, B.A.*: Velocity of Sound in Saturated and Compressed Fluid Oxygen. *J. Chem. Thermodyn.* 5 (1973), 3, 305/312.
- [42] *Van Itterbeek, A., Van Paemel, O.*: Measurements of the Velocity of Sound as a Function of Pressure in Oxygen Gas at Liquid Oxygen Temperatures. Calculation of the Second Virial Coefficient and the Specific Heats, *Physica* 5 (1938), 7, 593/604.
- [43] *Van Itterbeek, A., Zink, J.*: Measurements on the Velocity of Sound in Oxygen Gas under High Pressure. *Appl. Sci. Research*, 7 A (1958), 375/385.
- [44] *Marx, V., Saul, A.*: Zur Anpassung von Zustandsgleichungen an Meßwerte solcher Zustandsgrößen, die von den Parametern der Gleichung nicht-linear abhängen - gezeigt am Beispiel einer Zustandsgleichung für Sauerstoff, Studienarbeit, Ruhr-Universität Bochum, 1981.
- [45] *Wagner, W., Ewers, J., Schmidt, R.*: An Equation of State for Oxygen Vapour. Wird veröffentlicht.
- [46] *Barber, C.R.*: The International Practical Temperature Scale of 1968. *Metrologia*, 5 (1969), 2, 35/44.
- [47] *Stein, W.A.*: Methoden zum Aufstellen von Zustandsgleichungen für reine fluide Stoffe. Diss. TH Braunschweig 1965.
- [48] *Wagner, W.*: Eine mathematisch statistische Methode zum Aufstellen thermodynamischer Gleichungen - gezeigt am Beispiel der Dampfdruckkurve reiner fluider Stoffe, *Fortschr.-Ber. VDI-Z.*, Reihe 3, Nr. 39, 1974.
- [49] *Wagner, W.*: A New Correlation Method for Thermodynamic Data Applied to the Vapour-Pressure Curve of Argon, Nitrogen and Water, IUPAC Thermodynamic Tables Project Centre, PC/T15, London, 1977.
- [50] *Angus, S., Armstrong, B., de Reuck, K.M.*: International Thermodynamic Tables of the Fluid State - 7, Propylene (Propene), Pergamon Press, 1980.

- [51] *Stewart, R.B., Jacobsen, R.T.*: Private Mitteilungen 1980.
- [52] *Ewers, J., Wagner, W.*: Eine Methode zur Optimierung der Struktur von Zustandsgleichungen und ihre Anwendung zur Aufstellung einer Fundamentalgleichung für Sauerstoff, VDI-Forsch.-Heft 609 (1981), 27/34.
- [53] *Ewers, J., Wagner, W.*: A Method for Optimizing the Structure of Equations of State and its Application to an Equation of State for Oxygen, Proceedings of the Eighth Symposium on Thermophysical Properties, Am. Soc. Mech. Engrs., New York (1981), Vol. I 78/87.
- [54] *Levelt Sengers, J.M.H.*: Thermodynamic Properties near the Critical State in "Experimental Thermodynamics", Vol. II, 657/724, Le Neindre, B., Vodar, B., eds., Butterworth, London 1975.
- [55] *Wagner, W., Ewers, J., Schmidt, R.*: An Equation for the Ideal-Gas Heat Capacity of Molecular Oxygen for Temperatures from 30 K to 3 000 K. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 86 (1982), 538/540.
- [56] *Hastings, J.R., Levelt Sengers, J.M.H., Balfour, F.W.*: The Critical-Region Equation of State of Ethene and the Effect of Small Impurities, J. Chem. Thermodynamics 12, (1980), 1009/1045.
- [57] *Angus, S., Armstrong, B., de Reuck, K.M.*: International Thermodynamic Tables of the Fluid State -5, Methane, Pergamon Press, Oxford 1978.
- [58] *Carnahan, N.F., Starling, K.E.*: Intermolecular Repulsions and the Equation of State for Fluids. AIChE, J. 18 (1972), 1184.
- [59] *Haar, L., Gallagher, J., Kell, G.S.*: Thermodynamic Properties for fluid water in water and steam. Their Properties and Current Industrial Applications. Editions: Straub, J., Schaffler, K.. Proceedings of the 9th ICPS, München 1979, Pergamon Press 1980.
- [60] *Haar, L.*: Private Mitteilung 1981.

Anhang

A1. Hilfsgleichungen für die Phasengrenzkurven von Sauerstoff

Im folgenden werden Hilfsgleichungen für den Dampfdruck p_s , die Siededichte ρ' und die Taudichte ρ'' in Abhängigkeit von der Temperatur T angegeben. Diese Zustandsgrößen können zwar auch aus Gl. (9.1) berechnet werden, jedoch erfordert die Auswertung des Maxwell Kriteriums einen relativ hohen numerischen Aufwand.

A1.1. Die Dampfdruckgleichung

Wagner, Ewers und Penttermann [17] haben folgende Gleichung für den Dampfdruck p_s in Abhängigkeit von der Temperatur T aufgestellt

$$\ln \pi = T^{-1} T_c (n_1 \tau + n_2 \tau^{1,5} + n_3 \tau^3 + n_4 \tau^7 + n_5 \tau^9) \quad (A1)$$

$$\begin{aligned} \text{mit } \pi &= p/p_c & p_c &= 50,430 \text{ bar} \\ \tau &= 1 - T/T_c & T_c &= 154,581 \text{ K} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{und } n_1 &= -6,043933 & n_4 &= -3,456781 \\ n_2 &= 1,175627 & n_5 &= 3,361499, \\ n_3 &= -0,994086 \end{aligned}$$

die auch zur Erstellung des T , p_s , ρ' , ρ'' -Datensatzes benutzt wurde.

A1.2. Die Siededichtengleichung

Die von Penttermann und Wagner [23] aufgestellte Funktionsform für die ρ' -Gleichung wurde übernommen, allerdings sind die Koeffizienten neu festgelegt worden. Dies wurde notwendig, weil sich der in Kap. 4.2.2 angegebene ausgewählte ρ' -Datensatz von dem von Penttermann und Wagner benutzten unterscheidet. Außerdem wurde der Wert der kritischen Dichte, die in der Siededichtengleichung als Normierungsparameter dient, von $13,60 \text{ mol/dm}^3$ auf $13,63 \text{ mol/dm}^3$ festgelegt. Die Siededichtengleichung

$$\delta' = 1 + n_1 \tau^{1/3} + n_2 \tau^{2/3} + n_3 \tau^{9/3} \quad (A2)$$

$$\begin{aligned} \text{mit } \delta' &= \rho'/\rho_c & \rho_c &= 13,63 \text{ mol/dm}^3 \\ \tau &= 1 - T/T_c & T_c &= 154,581 \text{ K} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{und } n_1 &= 1,507678 \\ n_2 &= 0,85810805 \\ n_3 &= 0,19035504 \end{aligned}$$

diente ebenfalls zur Ermittlung des T , p_s , ρ' , ρ'' -Datensatzes.

A1.3. Die Taudichtengleichung

Ewers [12] entwickelte mit Hilfe der Optimierung folgende Taudichtengleichung:

$$\ln \delta'' = n_1 \tau^{1/3} + n_2 \tau^{2/3} + n_3 \tau + n_4 \tau^{5/3} + n_5 \tau^4 + n_6 \tau^9 \quad (A3)$$

$$\begin{aligned} \text{mit } \delta'' &= \rho''/\rho_c & \rho_c &= 13,63 \text{ mol/dm}^3 \\ \tau &= 1 - T/T_c & T_c &= 154,581 \text{ K} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{und } n_1 &= -1,498431 & n_4 &= -5,659990 \\ n_2 &= -2,116826 & n_5 &= -18,909640 \\ n_3 &= -0,905713 & n_6 &= -53,780774 \end{aligned}$$

Dazu wurden die in Tabelle 4 angegebenen Daten und Varianzen für die Taudichten verwendet.

A2. Der T , p_s , ρ' , ρ'' -Datensatz

In Tabelle A1 ist der zur Anpassung an die Phasengleichgewichtsbedingungen benötigte T , p_s , ρ' , ρ'' -Datensatz aufgelistet, vgl. Abschn. 4.2.3. Sättigungsdaten ohne Literaturangabe sowie alle Dampfdrücke für $T < 150 \text{ K}$ sind berechnete Werte aus den Gln. (A1 - A3) und der Virialgleichung für das Gasgebiet von Sauerstoff [45].

Tabelle A1: Der T , p_s , ρ' , ρ'' -Datensatz für Sauerstoff

T/K	p_s/bar	$\rho' / (\text{mol/dm}^3)$	Lit.	$\rho'' / (\text{mol/dm}^3)$	Lit.
54,361	0,00146332	40,8840		0,000323828	
56,000	0,00241638	40,6566		0,000519141	
58,000	0,00427513	40,3785		0,000887109	
60,000	0,00725808	40,0994		0,00145625	
61,431	0,0103585	39,8578	[32]	0,00203046	

Tabelle A1 (Fortsetzung): Der T, p_S, ρ', ρ''-Datensatz für Sauerstoff

T/K	p _S /bar	ρ'/(mol/dm ³)	Lit.	ρ''/(mol/dm ³)	Lit.
62,000	0,0118729	39,8194		0,00230625	
64,000	0,0187810	39,5383		0,00353593	
66,000	0,0288191	39,2560		0,00526445	
66,999	0,0353192	39,1302	[23]	0,00635781	
67,163	0,0364952	39,0533	[32]	0,00655390	
68,000	0,0430191	38,9723		0,00763320	
68,357	0,0460831	38,9404	[23]	0,00813415	
69,310	0,0551629	38,8733	[29]	0,00960632	
69,511	0,0572559	38,7890	[29]	0,00994275	
72,622	0,0989955	38,3014	[29]	0,0164792	
74,133	0,126827	38,1108	[29]	0,0207020	
74,219	0,128585	38,0346	[32]	0,0209659	
74,999	0,145457	37,9773	[23]	0,0234838	
76,233	0,175786	37,8014	[29]	0,0279499	
76,944	0,195462	37,6920	[29]	0,0308117	
77,204	0,203086	37,6358	[29]	0,0319138	
77,224	0,203682	37,6545	[29]	0,0319998	
78,735	0,252983	37,4389	[29]	0,0390465	
80,391	0,317557	37,1442	[32]	0,0481038	
80,966	0,342824	37,0826	[29]	0,0516039	
81,557	0,370435	37,0122	[23]	0,0554040	
83,828	0,493376	36,6435	[30]	0,0720615	
83,887	0,496951	36,6420	[29]	0,0725404	
85,047	0,571489	36,4701	[29]	0,0824623	
85,217	0,583112	36,4482	[29]	0,0839997	
85,448	0,599202	36,4076	[29]	0,0861238	
85,638	0,612695	36,3951	[29]	0,0879015	
86,098	0,646350	36,3326	[29]	0,0923220	
86,448	0,672911	36,2576	[29]	0,0957978	
86,548	0,680655	36,2201	[29]	0,096809	
87,198	0,732699	36,1514	[29]	0,103582	
87,327	0,743387	36,1081	[32]	0,104969	
87,468	0,755207	36,1014	[29]	0,106500	
87,761	0,780239	36,0747	[23]	0,109736	

Tabelle A1 (Fortsetzung): Der T, p_s , ρ' , ρ'' -Datensatz für Sauerstoff

T/K	p_s /bar	$\rho'/(mol/dm^3)$	Lit.	$\rho''/(mol/dm^3)$	Lit.
88,489	0,845230	35,9607	[29]	0,118103	
88,959	0,889369	35,8826	[29]	0,123756	
88,979	0,891286	35,8638	[29]	0,124001	
93,838	1,46070	35,0897	[32]	0,195363	
94,530	1,56027	35,0055	[23]	0,207615	
100,421	2,63101	34,0284	[32]	0,336803	
100,810	2,71722	33,9900	[23]	0,347058	
105,900	4,05038	33,1087	[23]	0,504115	
105,967	4,07064	33,0866	[32]	0,506486	
111,675	6,08885	32,0580	[32]	0,741912	
111,736	6,11372	32,0708	[23]	0,744812	
117,209	8,66297	31,0314	[32]	1,04344	
120,060	10,2588	30,4300	[23]	1,23290	
121,623	11,2183	30,0990	[21]	1,34812	
121,788	11,3232	30,0867	[21]	1,36079	
122,711	11,9231	29,8690	[23]	1,43351	
123,104	12,1853	29,7830	[21]	1,46545	
124,404	13,0823	29,4980	[21]	1,57544	
127,064	15,0636	28,9010	[21]	1,82293	
128,472	16,1950	28,5909	[21]	1,96738	
129,716	17,2442	28,2760	[23]	2,10356	
130,277	17,7329	28,1590	[21]	2,16777	
130,962	18,3430	27,9600	[23]	2,24867	
131,967	19,2651	27,7190	[21]	2,37255	
133,544	20,7783	27,3000	[21]	2,58034	
134,703	21,9435	26,9820	[21]	2,74445	
135,062	22,3138	26,9039	[21]	2,79740	
136,881	24,2594	26,3720	[23]	3,08244	
137,779	25,2637	26,1061	[21]	3,23440	
138,694	26,3176	25,8290	[23]	3,39774	
139,633	27,4320	25,5270	[21]	3,57508	
140,760	28,8145	25,1633	[21]	3,80229	
140,902	28,9922	25,1180	[23]	3,83212	
141,207	29,3766	25,0223	[21]	3,89715	

Tabelle A1 (Fortsetzung): Der T, p_s , ρ' , ρ'' -Datensatz für Sauerstoff

T/K	p_s /bar	$\rho'/(mol/dm^3)$	Lit.	$\rho''/(mol/dm^3)$	Lit.
142,435	30,9624	24,5800	[21]	4,17317	
143,686	32,6419	24,1160	[21]	4,48062	
143,749	32,7282	24,1072	[23]	4,49688	
145,861	35,7220	23,2380	[21]	5,09365	
145,912	35,7967	23,2254	[23]	5,10945	
147,445	38,0993	22,5160	[21]	5,62272	
148,296	39,4255	22,0517	[23]	5,94553	
149,011	40,5672	21,6990	[21]	6,24326	
149,953	42,1107	21,1407	[23]	6,68203	
150,000	42,1890	21,1093	[31]	6,71588	[31]
150,540	43,0960	20,7640	[31]	6,98934	[31]
153,003	47,4405	18,6351	[31]	8,81596	[31]
153,504	48,3695	17,9819	[31]	9,40973	[31]
153,604	48,5570	17,8288	[31]	9,54411	[31]
154,004	49,3141	17,0944	[31]	10,2129	[31]
154,104	49,5053	16,8819	[31]	10,4410	[31]
154,105	49,5072	16,8631	[31]	10,4441	[31]
154,204	49,6974	16,6163	[31]	10,6941	[31]
154,304	49,8903	16,2850	[31]	10,9942	[31]
154,401	50,0783	15,9256	[31]	11,3567	[31]
154,495	50,2614	15,4006	[31]	11,8848	[31]
154,505	50,2809	15,3037	[31]	11,9036	[31]
154,515	50,3005	15,2412	[31]	12,0254	[31]
154,528	50,3259	15,1256	[31]	12,1817	[31]
154,545	50,3593	14,9318	[31]	12,3380	[31]
154,549	50,3671	14,8693	[31]	12,4161	[31]
154,551	50,3710	14,8193	[31]	12,4505	[31]
154,565	50,3985	14,5506	[31]	12,5911	[31]
154,571	50,4103	14,4287	[31]	12,8755	[31]
154,571	50,4103	14,4568	[31]	12,7630	[31]

A3. Explizite Darstellung der zur Stoffdatenberechnung benötigten Ableitungen der dimensionslosen freien Energie

Um die praktische Handhabung von Gl. (9.1) und (9.2) zu erleichtern, sind im folgenden die zur Stoffdatenberechnung benötigten Ableitungen der freien Energie sowohl für den Idealanteil ϕ^0 als auch für den Realanteil ϕ^r angegeben.

1. Ableitung der dimensionslosen freien Energie nach δ

$$\phi_{\delta}^0 = 1/\delta$$

$$\begin{aligned}\phi_{\delta}^r = & \sum_i n_i r_i \delta^{(r_i-1)} \tau^{s_i} \\ & + \sum_i n_i [r_i \delta^{(r_i-1)} - 2 \delta^{(r_i+1)}] \tau^{s_i} \exp(-\delta^2) \\ & + \sum_i n_i [r_i \delta^{(r_i-1)} - 4 \delta^{(r_i+3)}] \tau^{s_i} \exp(-\delta^4)\end{aligned}$$

2. Ableitung der dimensionslosen freien Energie nach δ

$$\phi_{\delta\delta}^0 = -1/\delta^2$$

$$\begin{aligned}\phi_{\delta\delta}^r = & \sum_i n_i r_i (r_i - 1) \delta^{(r_i-2)} \tau^{s_i} \\ & + \sum_i n_i [r_i (r_i - 1) \delta^{(r_i-2)} - 2 (2r_i + 1) \delta^{r_i} \\ & + 4 \delta^{(r_i+2)}] \tau^{s_i} \exp(-\delta^2) \\ & + \sum_i n_i [r_i (r_i - 1) \delta^{(r_i-2)} - 4 (2r_i + 3) \delta^{(r_i+2)} \\ & + 16 \delta^{(r_i+6)}] \tau^{s_i} \exp(-\delta^4)\end{aligned}$$

1. Ableitung der dimensionslosen freien Energie nach τ

$$\begin{aligned}\phi_{\tau}^0 = & -2 n_1^0 \tau^{-3} + n_3^0 + 1,5 n_4^0 \tau^{0,5} + n_5^0/\tau \\ & + n_6^0 \left[\frac{-n_8^0 \exp(n_8^0 \tau)}{1 - \exp(n_8^0 \tau)} \right]\end{aligned}$$

$$+ n_7^0 \left[\frac{n_9^0 \exp (n_9^0 \tau)}{\exp (n_9^0 \tau) + 2/3} \right]$$

$$\begin{aligned} \phi_{\tau}^x &= \sum_i n_i s_i \delta_{i1}^x \tau^{(s_i-1)} \\ &+ \sum_i n_i s_i \delta_{i1}^x \exp (-\delta^2) \tau^{(s_i-1)} \\ &+ \sum_i n_i s_i \delta_{i1}^x \exp (-\delta^4) \tau^{(s_i-1)} \end{aligned}$$

2. Ableitung der dimensionslosen freien Energie nach τ

$$\begin{aligned} \phi_{\tau\tau}^0 &= 6 n_1^0 \tau^{-4} + 0,75 n_4^0 \tau^{-0,5} - n_5^0 / \tau^2 \\ &+ n_6^0 \left[\frac{-(n_8^0)^2 \exp (n_8^0 \tau)}{(1 - \exp (n_8^0 \tau))^2} \right] \\ &+ n_7^0 \left[\frac{(n_9^0)^2 (\exp (n_9^0 \tau) + 2/3)}{(\exp (n_9^0 \tau) + 2/3)^2} \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \phi_{\tau\tau}^x &= \sum_i n_i s_i (s_i - 1) \delta_{i1}^x \tau^{(s_i-2)} \\ &+ \sum_i n_i s_i (s_i - 1) \delta_{i1}^x \exp (-\delta^2) \tau^{(s_i-2)} \\ &+ \sum_i n_i s_i (s_i - 1) \delta_{i1}^x \exp (-\delta^4) \tau^{(s_i-2)} \end{aligned}$$

1. gemischte Ableitung der dimensionslosen freien Energie nach δ und τ

$$\phi_{\delta\tau}^0 = 0$$

$$\begin{aligned} \phi_{\delta\tau}^x &= \sum_i n_i r_i s_i \delta^{(r_i-1)} \tau^{(s_i-1)} \\ &+ \sum_i n_i (r_i \delta^{(r_i-1)} - 2 \delta^{(r_i+1)}) s_i \tau^{(s_i-1)} \exp (-\delta^2) \\ &+ \sum_i n_i (r_i \delta^{(r_i-1)} - 4 \delta^{(r_i+3)}) s_i \tau^{(s_i-1)} \exp (-\delta^4) \end{aligned}$$

A4. Herleitung einer Gleichung zur Berechnung der spezifischen isochoren Wärmekapazität im Naßdampfgebiet $\bar{c}_v$

Die isochore Wärmekapazität c_v ist definiert durch:

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v \quad (A4)$$

Weil die Isochoren im T,s -Diagramm an der Siede- bzw. Taulinie einen Knick aufweisen, vgl. Bild 23, muß c_v an den Phasengrenzen einen Sprung zeigen.

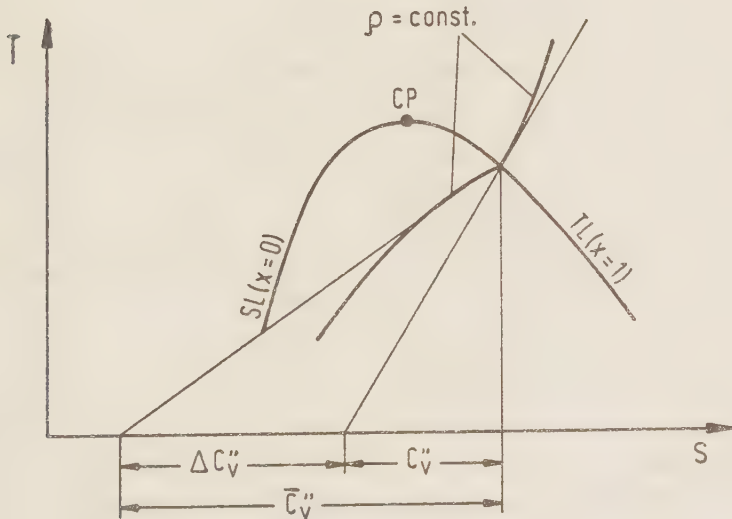


Bild 23: Darstellung des Sprungs von c_v an der Phasengrenzkurve im T,s -Diagramm.

Die Vorschrift zur Berechnung dieses Sprunges soll im folgenden für die Taulinie hergeleitet werden, die entsprechende Herleitung für die Siedelinie geschieht analog.

Für eine Änderung der Entropie entlang der Taulinie ds'' gilt:

$$ds'' = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v'' dT + \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T'' dv \quad (A5)$$

und somit

$$\frac{ds''}{dT} = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v'' + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T'' \frac{dv''}{dT} \quad (A6)$$

Auflösen von Gl. (A6) nach $(\partial s / \partial T)_v''$ und Einsetzen in Gl. (A4) ergibt für die isochore Wärmekapazität c_v'' an der Taulinie vom homogenen Gebiet kommend:

$$c_v'' = T \left[\frac{ds''}{dT} - \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T'' \frac{dv''}{dT} \right] \quad (A7)$$

Ersetzt man schließlich $(\partial s / \partial v)_T''$ über eine der Maxwellbeziehungen durch $(\partial p / \partial T)_v''$, so folgt

$$c_v'' = T \left[\frac{ds''}{dT} - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v'' \frac{dv''}{dT} \right] \quad (A8)$$

Zur Berechnung von $\overline{c_v''}$, also der Annäherung an die Taulinie vom Naßdampfgebiet, ist $(\partial p / \partial T)_v''$ durch dp_s / dT zu ersetzen. Für die Differenz $\overline{c_v''} - c_v''$ ergibt sich dann

$$\Delta c_v'' = \overline{c_v''} - c_v'' = T \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v'' - \frac{dp_s}{dT} \right] \frac{dv''}{dT} \quad (A9)$$

Die Steigung der Taudichtenkurve dv''/dT kann mit der Steigung der Dampfdruckkurve dp_s/dT über

$$\frac{dp_s}{dT} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v'' + \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T'' \frac{dv''}{dT} \quad (A10)$$

verknüpft werden.

Auflösen von Gl. (A10) nach dv''/dT und Einsetzen in Gl. (A9) ergibt schließlich

$$\Delta c_v'' = T \frac{\left[\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v'' - \frac{dp_s}{dT} \right]^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T''} \quad (A11)$$

bzw.

$$\Delta c_v'' = \frac{-T}{\rho^2} \frac{\left[\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v'' - \frac{dp_s}{dT} \right]^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T''} \quad (A11a)$$

vgl. Gl. (10.6).

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Robert Schmidt
geboren	29.06.1953 in Duisburg
Familienstand	ledig

Ausbildung

Schule	1959 - 1964	Volksschule in Essen
	1964 - 1972	Carl-Humann-Gymnasium in Essen
	15.02.1972	Abitur
Wehrdienst	16.11.1972	Grundwehrdienst
	- 15.02.1974	
Studium	WS 1973/74	Allgemeiner Maschinenbau an der
	- SS 1978	Ruhr-Universität Bochum
		- Vertiefungsrichtung Verfahrenstechnik -
Maschinenbau-	1974	Zeche Zollverein, Gelsenkirchen
praktika	1975	Fa. Dräger GC, Essen
	1977	Fa. Koch, Duisburg
Examen	28.12.1978	Diplom-Ingenieur

Berufliche Tätigkeit

Studentische Hilfskraft	1976 - 1977	Lehrstuhl für Strömungsmechanik
Wissenschaftlicher Angestellter	seit Jan. 1979	Institut für Thermo- und Fluidodynamik der Ruhr-Universität Bochum - Experimentelle Thermodynamik - (Leiter: Prof. Dr.-Ing. W. Wagner)

